

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONTAKT LENS ÇÖZELTİSİNDEKİ HİDROJEN PEROKSİTİN  
AMPEROMETRİK OLARAK TAYİN EDİLMESİ İÇİN FONKSİYONEL  
SİLİKA JEL DESTEKLİ Au NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Lütfullah BAYRAM  
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Muhammet GÜLER

VAN-2019



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONTAKT LENS ÇÖZELTİSİNDEKİ HİDROJEN PEROKSİTİN  
AMPEROMETRİK OLARAK TAYİN EDİLMESİ İÇİN FONKSİYONEL  
SİLİKA JEL DESTEKLİ Au NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Lütfullah BAYRAM

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-6828  
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Muhammet GÜLER danışmanlığında, Lütfullah BAYRAM tarafından sunulan "**Kontakt Lens Çözeltilisindeki Hidrojen Peroksitin Amperometrik Olarak Tayin Edilmesi İçin Fonksiyonel Silika Jel Destekli Au Nanoparçacıkların Sentezlenmesi**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 25/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Vedat TÜRKOĞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed GÜLER

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Sual SENSOY  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Lütfullah BAYRAM



## ÖZET

### KONTAKT LENS ÇÖZELTİSİNDEKİ HİDROJEN PEROKSİTİN AMPEROMETRİK OLARAK TAYİN EDİLMESİ İÇİN FONKSİYONEL SİLİKA JEL DESTEKLİ Au NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

BAYRAM, Lütfullah  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Ana Bilim Dalı  
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Muhammet GÜLER  
Haziran 2019, 73 sayfa

Bu çalışmada, kontakt lens çözeltisinde  $H_2O_2$ 'nin elektrokimyasal olarak tayin edilebilmesi için (3-Aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile fonksiyonel hale getirilmiş  $SiO_2$  destekli Au nanoparçacıklarına ( $Au@SiO_2$ -APTES) dayalı yeni bir nanokompozit elde edilmiştir. Nafyon (Nf) koruyucu membran olarak kullanılmıştır.  $Au@SiO_2$ -APTES ve  $SiO_2$ -APTES kompozitleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun (GCE) elektrokimyasal özellikleri, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometri kullanılarak değerlendirilmiştir. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu (XRD), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Elde edilen Nf/ $Au@SiO_2$ -APTES/GCE sensörü  $H_2O_2$  için iki doğrusal tayin aralığı göstermiştir. Birinci tayin aralığı 14-180  $\mu M$  ve ikinci tayin aralığı 0.18-7.15 mM olarak belirlendi. Sensörün gözlenebilme sınırı (LOD) ve duyarlılıkları sırasıyla 4.25  $\mu M$ , 2514.6  $\mu A mM^{-1} cm^{-2}$  ve 894.2  $\mu A mM^{-1} cm^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Sensör  $H_2O_2$  için mükemmel seçicilik göstermiş ayrıca Nf/ $Au@SiO_2$ -APTES/GCE kullanılarak kontakt lens çözeltisinde  $H_2O_2$  başarılı bir şekilde tayin edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** (3-Aminopropil) trietoksisilan, Au nanoparçacıkları,  $H_2O_2$ , Kontakt lens çözeltisi, Sensör. Silika jel.





## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF Au NANOPARTICLES SUPPORTED ON FUNCTIONALIZED SILICA GEL FOR AMPEROMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN CONTACT LENS SOLUTION

BAYRAM, Lütfullah  
M. Sc., Thesis, Department of Chemistry  
Assist. Prof. Dr. Muhammet GÜLER  
June 2019, 73 pages

In this study, a new nanocomposite based on (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) functionalized SiO<sub>2</sub> supported Au nanoparticles (Au@SiO<sub>2</sub>-APTES) was achieved for electroanalytical determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in contact lens solution. Nafion (Nf) was performed as a protective membrane. The electrochemical properties of GCE modified with Au@SiO<sub>2</sub>-APTES and SiO<sub>2</sub>-APTES were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and amperometry. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used for characterization of the nanocomposites. The obtained Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensor exhibited two linear determination ranges for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The first one was 14-180 µM and the second one was 0.18-7.15 mM. The limit of detection (LOD) and sensitivities of the sensor were calculated to be 4.25 µM, 2514.6 µA mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> and 894.2 µA mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. The sensor showed excellent selectivity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Also, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was successfully detected in contact lens solution using Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE.

**Keywords:** (3-Aminopropyl)triethoxysilane, Au nanoparticles, Contact lens solution, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sensor, Silica gel.



## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile ışık tutan, laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammet GÜLER'e teşekkür ederim.

Bugüne kadar daima yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Maddi desteğinden dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

2019

Lütfullah BAYRAM



# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Nanokompozitler ve Özellikleri .....	1
1.2. Metal Nanoparçacıklar .....	10
1.2.1. Nano gümüş .....	10
1.2.2. Nano çinko .....	11
1.2.3. Nano alüminyum .....	11
1.2.4. Nano bakır .....	11
1.2.5. Nano altın .....	12
1.3. Metal Oksit Nanoparçacıklar .....	12
1.3.1. Nano silika .....	12
1.3.2. Nano titanyum oksit .....	12
1.3.3. Nano çinko oksit .....	13
1.4. Silika Jel .....	13
1.4.1. Silika jelin yüzey yapısı .....	15
1.4.2. Silika jel yüzeyinin modifiye edilmesi .....	15
1.4.2.1. Silika jelin fiziksel modifikasyonu .....	16
1.4.2.2 Silika jelin kimyasal modifikasyonu .....	16
1.5. Elektrokimyasal Sensörler .....	17
1.6. Voltametri .....	18
1.6.1. Voltametricde uyarma sinyalleri .....	19
1.6.2. Dönüşümlü voltametri .....	20
1.6.3. Kare dalga voltametrici .....	21
1.6.4. Diferansiyel puls voltametrici .....	22

	<b>Sayfa</b>
1.7. Amperometri.....	22
1.8. Elektrokimyasal Empedans Spektrokopisi (EIS).....	23
1.9. Hidrojen Peroksit .....	24
1.9.1. Hidrojen peroksidin tarihsel gelişimi.....	24
1.9.2. Hidrojen peroksidin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	25
1.9.3. Hidrojen peroksidin yararları ve zararları.....	25
1.9.4. Hidrojen peroksidin kullanım alanları .....	26
1.9.5. Hidrojen peroksidin tayin yöntemleri .....	27
1.9.5.1. Spektrofotometrik yöntem.....	27
1.9.5.2. Fluorometrik yöntem.....	28
1.9.5.3. Elektrokimyasal yöntem.....	28
1.9.5.4. Titrimetrik yöntem .....	29
1.9.5.5. Kromatografik yöntem .....	29
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1. Materyal .....	37
3.2. Yöntem.....	39
3.2.1. SiO <sub>2</sub> -APTES kompozitin sentezlenmesi.....	39
3.2.2. Au@SiO <sub>2</sub> -APTES kompozitin sentezlenmesi .....	39
3.2.3. Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE ve Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE çalışma elektrotların hazırlanması .....	39
3.2.4. Elektrokimyasal çalışmalar.....	40
3.2.5. Gerçek örnek analizi .....	40
4. BULGULAR .....	43
4.1. Sentezlenen SiO <sub>2</sub> -APTES ve Au@SiO <sub>2</sub> -APTES Malzemelerin Yapı Tayini ve Yüzey Karakterizasyonu .....	43
4.2. SiO <sub>2</sub> -APTES ve Au@SiO <sub>2</sub> -APTES Malzemelerin Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi .....	45
4.3. Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE ve Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE Çalışma Elektrotların Aktif Yüzey Alanlarının Belirlenmesi .....	48

	<b>Sayfa</b>
4.4. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE Çalışma Elektrodun Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi .....	50
4.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin Amperometrik Yöntemle Tayin Edilmesi .....	53
4.6. Kontakt Lens Çözeltilerindeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE Sensörü Kullanılarak Tayin Edilmesi .....	55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	57
KAYNAKLAR .....	65
ÖZ GEÇMİŞ .....	73







## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE sensörün bazı performans faktörlerinin daha önce yapılmış H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sensörlerin performans faktörleri ile karşılaştırılması.....	54
Çizelge 4.2. Kontakt lens çözeltilerindeki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE sensörü ile tayin edilmesi ve titrasyon yöntemi ile elde edilen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarlarıyla karşılaştırılması.....	55





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Farklı kimyasal yapıları nanokompozitlerin sentezi. ....	1
Şekil 1.2. Farklı nanoparçacık çeşitleri .....	2
Şekil 1.3. Bazı organik moleküllerin boyutları.....	3
Şekil 1.4. Çok fonksiyonlu nanoparçacıklar. Nanoparçacık, çekirdek veya farklı bir nanoparçacık ve bir boya ile de kaplanabilir .....	4
Şekil 1.5. a) Çeşitli öğütme tipleri b) planeter halde c) sürtünmeli aşındırma değirmeni d) titreşimli değirmen.....	5
Şekil 1.6. A (beyaz) ve B (taralı) karışımının mekanik alaşımlama sırasındaki toz dönüşüm aşamaları.....	6
Şekil 1.7. Salisilik asit-formaldehit polimerizasyon reaksiyonu .....	7
Şekil 1.8. Kalsiyum etrafında koordinasyon küresi.....	7
Şekil 1.9. Süspansiyon içinde nanokristaller .....	8
Şekil 1.10. Silika jel.....	13
Şekil 1.11. Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması .....	14
Şekil 1.12. Yüzey siyanollerin tipleri .....	15
Şekil 1.13. Silika jel yüzeyine N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden] bis(2-kloroetanamin)'in kovalent bağlanması .....	17
Şekil 1.14. Voltamogram.....	18
Şekil 1.15. Voltametri en çok kullanılan uyarma sinyalleri .....	19
Şekil 1.16. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman grafiği .....	20
Şekil 1.17. Tipik bir yükseltgenme reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı .....	20
Şekil 1.18. Kare dalga voltametri potansiyel-zaman grafiği .....	21
Şekil 1.19. Kare dalga voltamogramı .....	21
Şekil 1.20. Bir elektrokimyasal hücrede empedimetrik ölçüm sonrasında oluşan Nyquist eğrisi.....	24

Şekil	Sayfa
Şekil 1.21. (a) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin yapısal formülü, (b) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin 3-boyutlu molekül modeli, (c) %30'luk H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> çözeltisinin görüntüsü .....	25
Şekil 4.1. SiO <sub>2</sub> (a) ve SiO <sub>2</sub> -APTES (b) kompozitlerine ait FTIR spektrumları .....	43
Şekil 4.2. SiO <sub>2</sub> -APTES (a) ve Au@SiO <sub>2</sub> -APTES (b) kompozitlerine ait P-XRD spektrumları .....	43
Şekil 4.3. SiO <sub>2</sub> -APTES kompozitin TEM görüntüsü .....	44
Şekil 4.4. Au@SiO <sub>2</sub> -APTES kompozitin TEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.5. Au@SiO <sub>2</sub> -APTES kompozitin TEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.6. Au nanoparçacıkların boyut histogramı .....	45
Şekil 4.7. GCE (a), Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (c) elektrotların 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltideki Nyquist grafikleri. Frekans aralığı: 0.01 Hz-100 kHz. Uygulanan potansiyel: 0.2 V .....	46
Şekil 4.8. GCE (a), Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (c) elektrotların 1 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> içeren N <sub>2</sub> ile doymuş 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponunda elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	46
Şekil 4.9. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun farklı derişimlerde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0-6.49 mM) içeren N <sub>2</sub> ile doymuş 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponunda elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	47
Şekil 4.10. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun 1 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> içeren N <sub>2</sub> ile doymuş 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponundaki farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	47
Şekil 4.11. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin elektrokimyasal indirgenme pik akımının tarama hızının kare köküne karşı doğrusal grafiği .....	48
Şekil 4.12. GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	48
Şekil 4.13. Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	49
Şekil 4.14. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> (1:1) ve	

0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	49
Şekil 4.15. GCE (a), Nf/SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE (c) elektrotları kullanılarak 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> (1:1) probun yükseltgenme pik akımının tarama hızının kare köküne karşı doğrusal grafiği.....	50
Şekil 4.16. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun farklı pH değerlerine sahip PBS tamponundaki akım-zaman grafiği. İçteki grafik: akım (µA)-pH grafiği.....	50
Şekil 4.17. Amperometrik yöntem kullanılarak farklı potansiyel değerlerinde (-0.5, -0.45, -0.40, -0.35, -0.30, -0.25, -0.20, -0.15, -0.10, -0.05 V) elde edilen sinyal/gürültü değerleri .....	51
Şekil 4.18. Au@SiO <sub>2</sub> -APTES miktarının Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun duyarlılığına etkisi .....	51
Şekil 4.19. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun seçicilik grafiği.....	52
Şekil 4.20. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun tekrarlanabilirliği. İçteki grafik: akım (µA)-ölçüm sayısı grafiği.....	52
Şekil 4.21. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun tekrar oluşturulabilirliği. İçteki grafik: akım (µA)-elektrot sayısı grafiği .....	53
Şekil 4.22. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodun amperometrik grafiği. İçteki grafik: 14 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için elde edilen akım (µA)-zaman (s) grafiği.....	53
Şekil 4.23. Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE elektrodu kullanılarak elde edilen akım (µA)-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM) derişimi grafiği.....	54



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\mu\text{A}$	Mikroamper
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
$\mu\text{M}$	Mikromolar
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alüminyum Oksit
Au	Altın
$\text{CeO}_2$	Seryum Oksit
$\text{CS}_2$	Karbondisülfür
eV	Elektron volt
eV	Elektronvolt
FeNPs	Demir Nanoparçacıkları
g	Gram
Glu	Glukoz
$\text{H}_2\text{O}_2$	Hidrojen Peroksit
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sülfürik Asit
His	Histidin
I	Akım
KCl	Potasyum Klorür
KeV	Kiloelektron volt
$\text{KMnO}_4$	Potasyum Permanganat
kPa	Kilopaskal
M	Molar
MeV	Megaelektron volt
mg	Miligram



mM	Milimolar
MnO <sub>4</sub>	Permanganat
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum Borhidrür
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Sodyum Dihidrojenfosfat Dihidrat
NaNO <sub>3</sub>	Sodyum Nitrat
NaOH	Sodyum Hidroksit
nm	Nanometre
R	Direnç
SiO <sub>2</sub>	Silisyum Dioksit
TiO <sub>2</sub>	Titanyum Dioksit
V	Potansiyel
v	Tarama Hızı
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
Ω	Ohm

### **Kısaltmalar**

### **Açıklama**

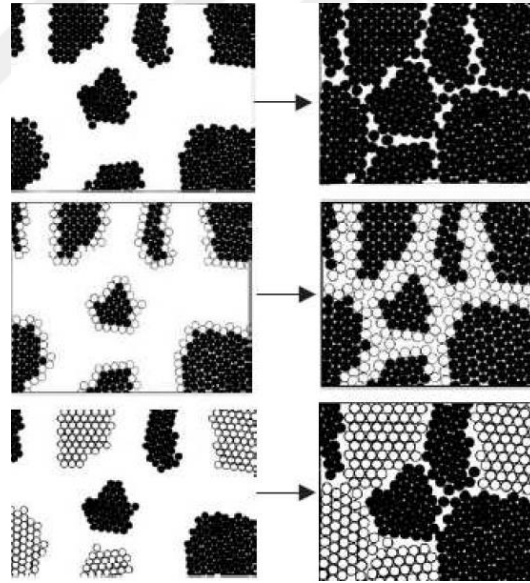
AA	Askorbik Asit
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
APTES	(3-Aminopropil)trioksisilan
CRT	Katot Işın Tüpü
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
DA	Dopamin
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EDS	Enerji-Dispersif X Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
H <sub>2</sub> ADC	Asetilendikarboksilik Asit

HRP	Horseradish Peroksidaz
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü TEM
LED	Işık Yayan Diyotlar
LOD	Sensörün Gözlenebilme Sınırı
Man	Mannoz
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimerler
Nf	Nafyon
NIR	Yakın-İnfrared
NSOM	Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop
PBS	Fosfat Tamponu
PVD	Fiziksel Buhar Depolama
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPM	Taramalı Prob Mikroskobu
STM	Taramalı Tünel Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UA	Ürik Asit
UV	Ultraviyole Bölge
XRD	X-Işını Difraksiyonu

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Nanokompozitler ve Özellikleri

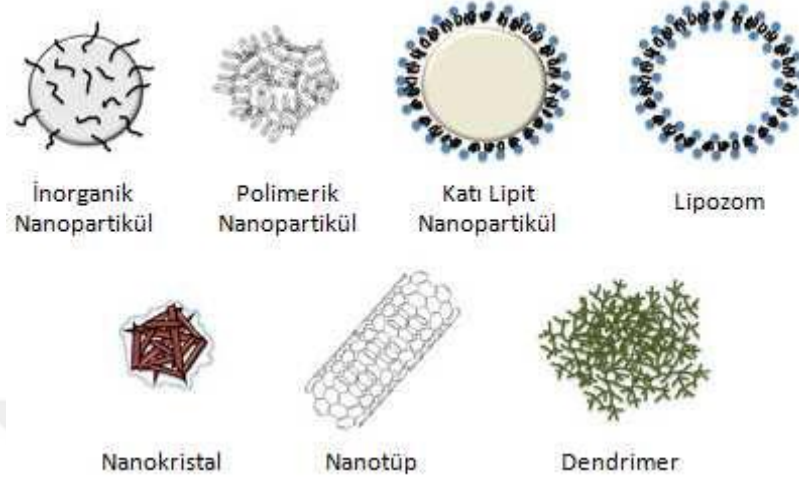
Nanokompozitler, 1-100 nm'lik karakteristik uzunluk ölçüsüne sahip malzemelere denir. Son 20 yıldır nanometre boyutlu bileşikler sentezlenip ve çalışılmaktadır. Bunların, kimyasal bileşimi, kristal dizilimi veya atomik yapıları farklılık gösterebilir (Şekil 1.1). Başka bir deyişle, birbirine komşu yapıtaşları ile kristalitler arasındaki bölgelerden oluşan nanometre boyutlu yapıtaşları heterojen yapısındadır. Nanometre ölçekteki heterojen yapı, birçok özellik için elzemdir ve bu özelliğiyle cam, jel gibi mikroyapısı homojen olan malzemelerden ayırt edilebilir. Bu gibi nanometre ölçekli malzemelere nanoyapılı bileşikler veya nanofaz bileşikler, nanokristalin bileşikler de denilmektedir (Gleiter, 2003).



Şekil 1.1. Farklı kimyasal yapıları nanokompozitlerin sentezi. (a) bütün atomlar özdeş kimyasal bileşimdedir. (b) nanometre boyutlu kristallerin boş yüzeyleri çekirdekten farklı kimyasal özellik gösteren atomlar ile kaplıdır. (c) farklı kimyasal bileşimli nanometre boyutlu kristaller nanokompozit oluşumuyla sonuçlanmıştır (Gleiter, 2003).

Organik dendrimerler, lipozomlar, altın, karbon, yarı iletkenler, oksitler gibi farklı bileşiklerden elde edilen küreler, nanotüpler, nanoteller ve nanokafesler gibi farklı

şekillere sahip nanopartiküller (Şekil 1.2.) kimya, malzeme bilimi, fizik, sağlık ve elektronik gibi farklı alanlarda kullanılabilir (Dios ve Diaz-Garcia, 2010).



Şekil 1.2. Farklı nanoparçacık çeşitleri (Faraji ve Wipf, 2009).

Gleiter (2003)' e göre nanoyapılı malzemelerin sentezi iki şekilde yapılır;

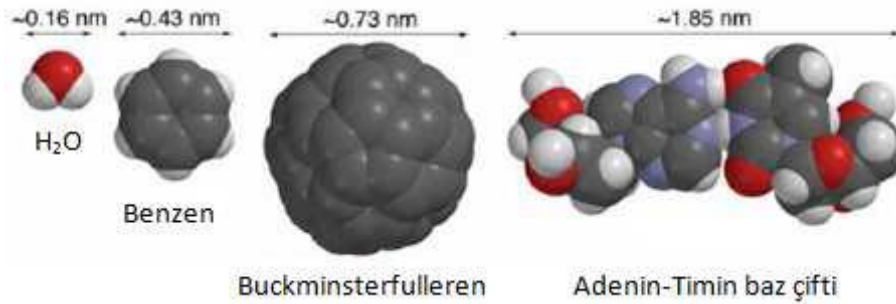
- Yukardan-aşağı sentez yöntemi: Önceden üretilmiş veya önceden varolan yapı elementlerinden (nanoboyutlu kristaller, çok moleküllü birimler) nanoyapılı bileşiklere geçilir. Bu elementler veya yapıtaşları, nanometre ölçek vasıtası ile bir kütle içine toplanır.
- Aşağıdan-yukarı sentez yöntemi: Bu sentez, tek tek atom veya moleküllerden başlar. Onları bileşiğin bir parçasının içine toplar. Camsı durumdan kristallendirme veya soğuk bir substrat üzerine buharlaştırma bu senteze örnek olarak gösterilir.

Nanokompozitlerde yukardan-aşağı sentez yöntemi; bu sentezde en sık iki basamaklı prosedür yöntemi kullanılmaktadır. İlk basamakta izole edilen nanokristalitler, daha sonra katı malzemenin içinde birleştirilir. Şimdiye kadar Fiziksel buhar depolama (PVD), Kimyasal buhar depolama (CVD), elektrokimyasal, hidrotermal, termolitik, prolitik bozunma ve çözültiden çöktürme metotları kullanılmıştır. PVD metodu en sık kullanılmakta olup inert gaz yoğunlaşmasını içermektedir. Burada inert gaz atmosferi içinde buharlaştırılan bileşikler kullanılmaktadır (genelde 1 kPa basınçlı Helyum kullanılır). Buharlaştırılan atomlar termal enerjilerini soğuk helyuma transfer eder ve bunun sonucu olarak buhar

kaynağının üzerinde bulunan bölgede küçük kristaller formunda yoğunlaşırlar. Bu kristaller toplanır ve katı nanokompozitlerin içinde birleştirilir. Bunların yanı sıra inert gaz atmosferinde bileşiğin buharlaştırılması yerine, nanokristal malzeme kütlesi, uygun bir substrat üzerine nano boyutlu polikristal formunda biriktirilerek de elde edilmektedir. Sol-jel prosesi, nanometre boyutlu kompozitlerin üretiminde en sık kullanılan metottur. Sol-jel üretilen nanokompozitler seramer ve ormoserler ve organik-inorganik nano seramiklerdir. Mark ve Wilkes'a göre, bu bileşikler sol-jel öncü çözeltileri içinde önceden oluşmuş polimerlerin erimesi ve bunun sonradan tetraalkil ortosilikatların hidrolizine ve farklı morfolojik yapıları camsı SiO<sub>2</sub> yoğunlaşmasına zemin oluşturmasıyla hazırlanmaktadır (Gleiter, 2003).

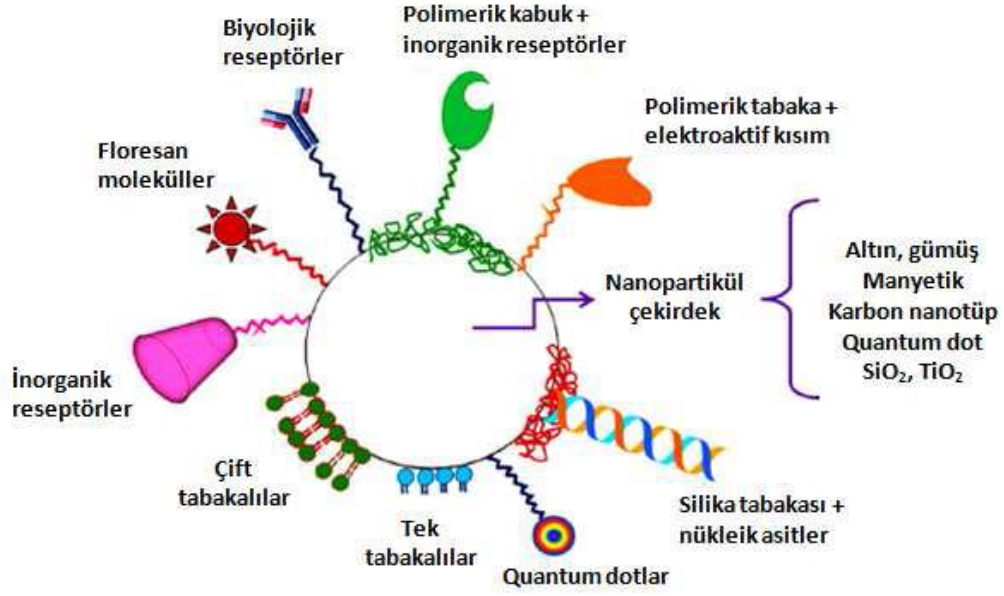
Nanokristal bileşiğin iki basamaklı üretim prosesinin başlıca avantajları;

- Farklı kimyasal bileşimli kristaller, kojenerasyon yapıları nanometre ölçekte alışılmamayı sağlar,
- Küçük kristallerin yüzeyleri buharlaştırma, püskürtme, kimyasal reaksiyon (yüzey oksidasyonu gibi) ile kaplanabilir,
- Kristalitlerin iç kısmı, bütünleşmeden önce iyon aşılması ile modifiye edilebilir. Küçük kristal boyutundan dolayı bileşikteki aşılama bütün hacimde aynı kimyasal bileşimde olur (Gleiter, 2003).



Şekil 1.3. Bazı organik moleküllerin boyutları (Faraji ve Wipf, 2009).

Nanoparçacıklar, çekirdek olarak metal ve metal oksitleri içeren iç tabaka ve büyük yapı malzemesi olarak organik moleküller içeren partiküller olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 1.4.) (Dios ve Diaz-Garcia, 2010).



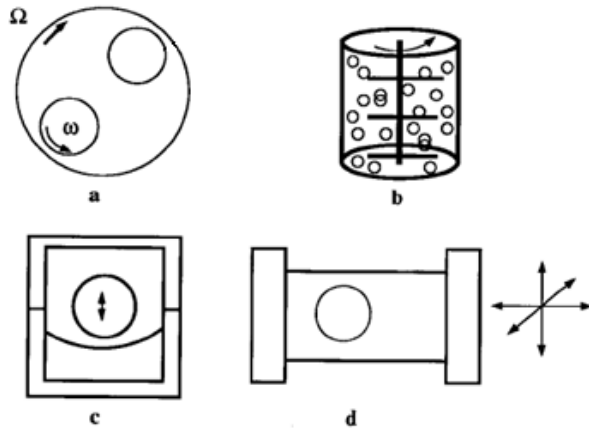
Şekil 1.4. Çok fonksiyonlu nanoparçacıklar. Nanoparçacık, çekirdek veya farklı bir nanoparçacık ve bir boya ile de kaplanabilir (Dios ve Diaz-Garcia, 2010).

Nanokompozitlerde aşağı yukarı sentez yöntemi; cam gibi kristal bir yapıdan başlayan ilk metottur. Cam içindeki sayısız kristaller çekirdeklendirilerek nanokristal malzemeler elde edilir. Daha sonra birlikte büyüyen bu çekirdekler, nanokristal malzeme olarak sonuçlanırlar. Bu yaklaşımın çeşitli uygulamaları, kullanılan başlangıç malzemeleriyle farklılık gösterebilir. Bunun en büyük avantajları, elde edilen malzemenin çok az gözeneklilik göstermesi ve düşük maliyetli kütle üretimine sahip olmasıdır. Açıkça görülüyor ki, bu yaklaşım cam gibi malzemelerin oluşumuna izin veren kimyasal bileşimlerle sınırlıdır. Bir diğeri, polimerik nanoyapılı bileşiklerdir. Günümüze değin konu ile ilgili ortaya atılan teoriler düşük molekül ağırlıklı nanoyapılı bileşikler veya elementler ile sınırlanmıştır. Eğer bu malzemeler, uzun ve esnek zincirli molekülerden oluşan polimerlerden sentezlenirse, farklı bir yapı ortaya çıkmaktadır. Yarı kristal haldeki polimerlerin dikkat çeken özelliklerinden biri, eğer bu polimerler eriyik veya çözeltiden kristallendirilirse kristallendirme yüksek basınç altında oluşmadıkça veya sonradan kristalizasyona yüksek basınçlı tavlama uygulanırsa, nanoyapılı bileşik oluşmaktadır (Gleiter, 2003). Çok moleküllü kendiliğinden meydana gelen yapılar bu metotla yapılan senteze örnek olarak verilir. Çok moleküllü etkileşimler, sıvı kristallerin oluşumunda ve çok moleküllü polimer kimyasında önemli rol alırlar. Yukardan aşağı sentez ile organik veya metalik nanokompozit sentezlemede

polikristalin serbest enerjisini artmaktadır. Serbest enerjiyi artırmak için uygulanan yöntemlerin farklılık göstermesiyle, sentez sırasında izlenecek yöntem farklılık gösterir. Günümüze değin bilyeli öğütme, kıvılcım aşındırması, yüksek gerilim değişimi bozunması, yüksek enerji parçacıkları ile ışınlama, kaymalı aşınma, katı patlayıcıların infilakı kullanılmıştır. Son ürünün kristal boyutu, bozulma, öğütme, aşınma veya ışınlama şartları kontrol altına alınarak değiştirilebilir. Bu metotlar başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Örnek olarak soğuk öğütme, nanokristal Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımını ticari nitelikte üretmek için kullanmıştır (Gleiter, 2003).

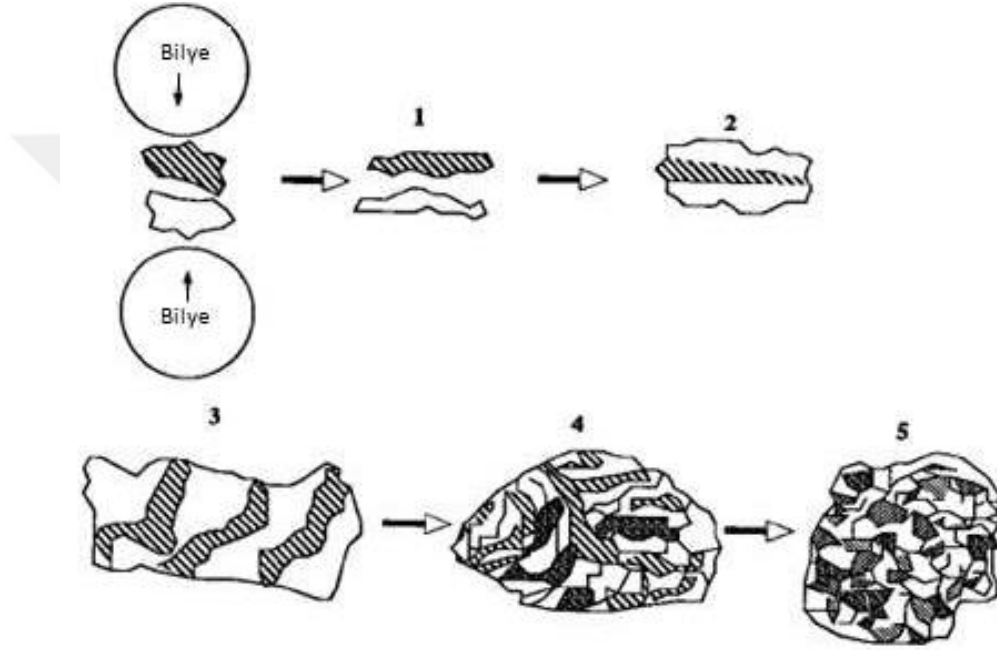
Mekanokimyasal yöntemler metal, mineral ve kompozit bileşiklerde çok yetkin bir şekilde uygulanabilmektedir (Lugovskoy ve ark., 2008).

Mekanokimya, kimyasal dönüşümlerde ilk başta bağ kırılması için mekanik enerjinin kullanılmasını ifade etmektedir. Bu enerji kullanılarak bozunma tepkimelerinde yüksek enerjili türler meydana gelmektedir (Kaupp, 2009). Öğütme metodu son zamanlarda malzeme sentezinde kullanılan yöntemlerdendir. Kuru ve yüksek enerjili öğütme prosesi olan mekanik alaşımlama, metalden iyonlara her türlü malzeme sentezi için çok önemli bir yöntemdir. Elde edilen bileşikler düzensiz yapıya veya ortalama 10 nm boyutlu kristal malzemelerdir. Kristal büyüklüğü öğütme zamanı ile beraber hızlıca düşüş gösterir. Kesintisiz öğütme uygulanırsa doygunluk noktasına ulaşır. Mekanik alaşımlama ve öğütme birçok etkene bağlı olan süreçlerdir. Bu etkenler sıcaklık, hassas dinamik koşullar, toz karışımlarının kimyasal bileşimi ve öğütme atmosferi gösterilebilir (Şekil 1.5.) (Gaffet ve ark., 1999).



Şekil 1.5. a) Çeşitli öğütme tipleri b) planeter halde c) sürtüneli aşındırma değirmeni d) titreşimli değirmen (Gaffet ve ark., 1999).

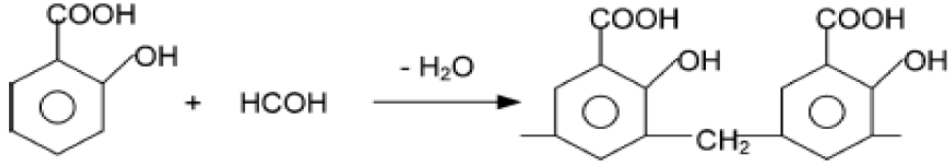
Toz halindeki parçacıklar, öğütme sırasında yüksek basınca uğrarlar. Bu sırada parçacıklar ardı ardına ezilir, kırılır ve birleşir. Kararlı parçacık boyutu sağlayan mekanik alaşımlama esnasında, bütünleşme ve parçalanma arasındaki eşitlik sağlanır. Karışım son olarak homojen hal alır ve elementler atomik boyutta karışırlar. Kırılgan bileşiklerin olması halinde, tozun yüzeyindeki sıcaklık artışı önemli rol alır ve mekanik alaşımlamanın gerçekleşebilmesi için termal aktivasyona ihtiyaç vardır (Şelik (1.6.) (Gaffet ve ark., 1999).



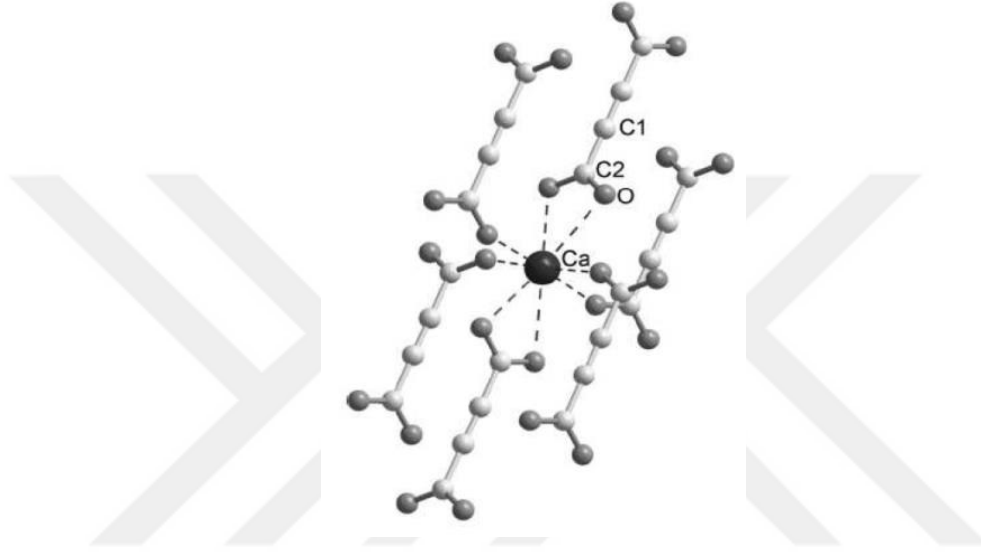
Şekil 1.6. A (beyaz) ve B (taralı) karışımının mekanik alaşımlama sırasındaki toz dönüşüm aşamaları (Gaffet ve ark., 1999).

Mekanokimyasal sentezler, çok farklı katı hal bileşiklerin sentezlenmesinde rol almaktadır. Koordinasyon polimerleri de bunların arasında yer alır. Bu yöntemler kullanılarak yapılan bir çalışmada, asetilendikarboksilik asit ( $H_2ADC$ ) ile  $Ca(CH_3COO)$  agat havanda öğütme yöntemi ile  $CaADC$  bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1.8.) (Stein ve Ruschewitz, 2010). Formaldehit ve salisilik asidin kullanıldığı bir çalışmada ise, yine mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılmış ve kopolimer sentezlenmiştir. (Şekil 1.7.) Asit yapısındaki zayıf bağlar aktivasyon esnasında kopar. Elde edilen kopolimer  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  iyonlarını bağlama yeteneğine sahip olan bir şelatlaştırıcı maddedir (Lugovskoy ve ark., 2008).





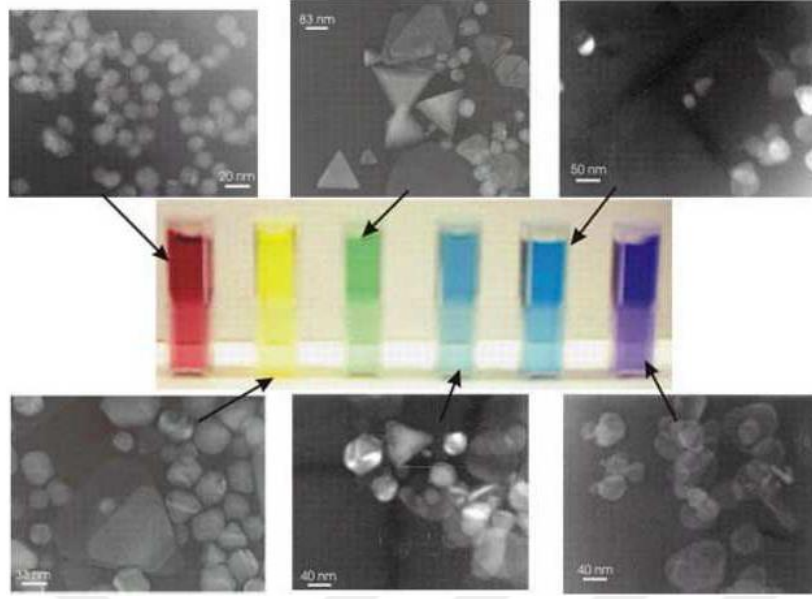
Şekil 1.7. Salisilik asit-formaldehit polimerizasyon reaksiyonu (Lugovskoy ve ark., 2008).



Şekil 1.8. Kalsiyum etrafında oluşan koordinasyon küresi (Stein ve Ruschewitz, 2010).

Nanoyapıların boyutuna göre özellikleri vardır. Ancak makro ölçekteki bileşiklerde bu özellikler bulunmaz. Şekil 1.9’da görüldüğü gibi, her tüp, altın veya gümüş nanoparçacıkları barındırmaktadır. Renk farklılıklarının sebebi, parçacıkların boyut ve şekillerinin farklı olmasındandır (Ratner ve Ratner, 2003).

Nanoyapılı bileşiklerin ve nanoyapıların ölçümü ve yapısal karakterizasyonunda çeşitli mikroskoplar önemli rol alırlar. Bunlar, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı prob mikroskopudur (SPM). Bunların yanı sıra bazı tipik kimyasal karakterizasyon teknikleri de vardır. Bunlara örnek olarak, optik ve elektron spektroskopi ve iyonik spektrometre verilebilir (Cao, 2004).



Şekil 1.9. Süspansiyon içinde nanokristaller (Ratner ve Ratner, 2003).

X-ışını difraksiyonu; polikristallerin, bozuklukların ve baskıların eğiliminde, tek kristallerin eğiliminde, bilinmeyen bileşiklerin karakterize edilmesinde, katıların kristal yapılarının belirlenmesinde çok önemli bir deneysel yöntemdir. Bu yöntemde Bragg eşitliği olan  $\lambda=2d \sin\theta$  kullanılır. Burada d; kristal fazındaki atomik düzlemler arasındaki uzaklığı,  $\lambda$ ; X-ışını dalga boyunu ifade eder. Kırınımlı X-ışınlarının şiddeti, kırınım açısının bir fonksiyonu olan  $2\theta$  ile ölçülür. Bu kırınım dokusu, numunenin kristal fazını saptamak amacıyla kullanılır. XRD, zararsız ve numune hazırlanışında ayrıntıya ihtiyaç kalmadan kullanılan bir bileşik karakterizasyonu yöntemidir. XRD ile kırınım piklerinin kesin olarak ölçülmesi, homojen ve homojen olmayan yapıların karakterizasyonunda XRD yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Elektron kırınımı ile kıyaslandığında XRD nin dezavantajlarından biri, özellikle düşük atom numaralı materyaller için kırınımlı X-ışınlarının düşük şiddetli olmasıdır. XRD, yüksek atom numaralı bileşikler için duyarlıyken, düşük atom numaralılar için nötron veya elektron kırınımı daha uygundur. Elektron kırınımının tipik şiddeti XRD den  $\sim 10^8$  kat daha büyüktür. Küçük kırınım şiddetinden dolayı, XRD genellikle büyük numunelere ihtiyaç duyar ve bileşiğin büyük bir miktarı hakkında bilgi verir (Cao, 2004).

Nanokompozit ve nano yapıların karakterizasyonunda en fazla kullanılan yöntemlerden biri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) dur. SEM optik mikroskoplar gibi sadece topografik bilgi vermez, aynı zamanda yüzeye yakın kimyasal bileşimin

bilgisini de verir. Tipik bir SEM'de, elektron kaynağı ~5 nm'lik küçük bir noktaya sahip, birkaç yüz eV ile 50 KeV enerji aralığına sahip bir ışın içine odaklanmış olup numunenin bütün yüzeyi taranır. Elektronlar yüzeyden geçip işlendikçe, numuneden foton ve elektronların emisyonuna neden olan bazı etkileşimler meydana gelir ve SEM görüntüleri bir katot ışın tüpü (CRT) üzerinde yayılan elektronların bir araya gelmesi ile elde edilir. SEM de 3 çeşit görüntü elde edilir. Bunlar; geri saçılmış elektron görüntülemesi, ikincil elektron görüntüleri ve elementel X-ışını haritalarıdır. Yüksek enerjili birincil elektron bir atom ile etkileştiğinde, atomik elektronlar ile elastik olmayan saçılmaya veya atomik çekirdekler ile elastik saçılmaya maruz kalır. Bir elektron ile elastik olmayan çarpışmada, birincil elektron enerjisinin bir miktarını diğer elektrona taşır. Yeterince büyük enerji taşınması olduğunda, diğer elektron numuneden yayılır. Yayılan elektronun enerjisi 50 eV'dan daha düşük olmasına ikincil elektron denir. Elastik olarak saçılmış yüksek enerjili elektronlar ise geri saçılmış elektronlardır ve birincil elektronlar ile aynı enerjiye sahiptirler. Numunenin atom numarasının artmasıyla geri saçılma olasılığı artar. Geri saçılma görüntüleri elementel tanımlama için kullanılsa da numunenin farklı atom numaralı bölgeleri arasındaki karşıtlıklar gözlemlenebilir (Cao, 2004).

Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM), elektronlar 100 KeV veya daha yükseğe (1 MeV) hızı artırılır, yoğunlaştırıcı mercekle tarafından ince (200 nm den daha düşük) bir numune üzerine itilir ve yönü değişerek ya da değişmeyerek numunenin içinden geçer. TEM'in en önemli yararlarından biri 50'den 106 ya kadar yüksek oranda büyütme oranı sağlaması ve tek bir örnekten görüntü ve kırınım bilgisini vermesidir. Elastik saçılma ve enerji kaybı içermeyip kırınım dokusuna neden olur. Yapısal karakterizasyon ve kimyasal analizlerin kapasitesine ek olarak, TEM ayrıca nanoteknolojide elektron ışını nanokristalleri kızdırmak için de kullanılır ve erime noktaları elektron kırınımının yok olmasıyla belirlenir. Böylece nanokristallerin erime noktasını belirlenir. Birde tek nanotellerin ve nanotüplerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin ölçümünde kullanılır. Nanotellerin özellikleri ve yapısı arasındaki ilişki hakkında bilgi verir (Cao, 2004).

Taramalı prob mikroskobu (SPM), diğer görüntü yöntemleri arasında üç boyutlu gerçek uzaysal görüntüleri sağlaması, yapının ve niteliklerin uzaysal yerleşik ölçümleri sağlamasından dolayı önemli bir yere sahiptir. SPM, prob kuvvetlerinin kullanıldığı

mikroskoplar için genel bir tabirdir. En önemlileri STM ve Atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). Binnig ve arkadaşları STM'yi ilk kez 1981 yılında keşfetmişlerdir. AFM ise birkaç yıl sonrasında keşfedilmiştir. STM, iletken numune yüzeyi ile sınırlanırken, AFM iletken numune yüzeyi gerektirmediğinden avantajlı bir görüntü yöntemidir. Bu yüzden neredeyse yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler, manyetik, şeffaf, mat malzemeler gibi tüm katı yüzeyler SPM ile çalışılabilir. Bunların yanı sıra, yüzey havada, sıvıda, yüksek vakumda da çalışılabilir. Ayrıca, SPM analizleri için numune hazırlanması minimum düzeydedir. STM ilk başta Si (III) yüzeyindeki çalışmada kullanılmıştır. Yakın alan taramalı optik mikroskop (NSOM) SPM nin diğer bir üyesi olarak incelenebilir. NSOM ayırım gücü, prob büyüklüğüne, prob ve numune ayırımına bağlıdır. Bütün boyutlar optik dalga boyundan daha küçük olduğunda, NSOM ayırım gücü de ayrıca optik dalga boyundan daha küçüktür (Cao, 2004).

## **1.2. Metal Nanoparçacıklar**

### **1.2.1. Nano gümüş**

Gümüş nanoparçacıklar, sahip olduğu fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, sağlık alanında çok fazla kullanılan ticari nanokompozitlerdendir. Nano gümüş heterojen katalizlerdeki geleneksel uygulamalarının yanı sıra, antibakteriyal özellikli olmalarından ötürü tekstil ürünlerinde ve gıda paketlenmede katkı maddesi olarak kullanıldığı uygulamalar dikkat çekmektedir (Kaupp, G., 2009).

Metal nanoparçacıklar indirgenme yöntemiyle elde edilir. İndirgen, sabitleyici ve içinde formlaştırıldıkları matris gibi çeşitli etmenlerden etkilenirler. Bu nanoparçacıkların farklı yüzey yapıları, elde edilen nanokompozit sistemlerin optik, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerini etkileyebilir. Polimerler, oksidasyona ve metal nanoparçacıkların kararlılığını sağlamak için veya nanokompozitlerde matris olarak iş görürler. Gümüş, elektriksel iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve katalitik özelliklerinden dolayı dikkat çeken bir elementtir. Gümüş, ayrıca doğal polimerlere biyolojik olarak uyumlu olmaları ve toksik olmamalarından dolayı yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Cao, 2004).

### 1.2.2. Nano çinko

Nano çinko alaşımları ve metalik nano çinko, çeşitli çalışmalarda kullanılmaktadır. Bunlardan biri, kristal silikon fotovoltaik piller için kullanılan nano metal çinko içeren gümüş pastalardır. Son zamanlarda metal-organik koordinasyon polimerleri fonksiyonel malzemeler olarak yapı ve potansiyel çalışmalarda dikkat çekmektedir. Termal ve iletkenlik özelliklerinden dolayı, Zn(II), polimer-metal komplekslerinde çalışılan yaygın metallere dendir.  $d^{10}$  metal iyonu olan  $Zn^{+2}$ , özellikle koordinasyon polimerleri için uygundur (Dios, ve Diaz-Garcia, 2010; Faraji ve Wipf, 2009).

### 1.2.3. Nano alüminyum

Alüminyum tozları; gözenekli hafif betonda, parmak izi belirlemede, endüstriyel uygulamalar ve otomobiller için boya bileşenlerinde, patlayıcılarda ve mürekkepte katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gümüş rengine yüksek parlaklık verme ve iyi yapışma özelliğine sahiptirler. Alüminyum tozlarının kuru ve ıslak bilyeli öğütme, ezerek öğütme, titreşim değirmeni, sürtünmeli aşınma değirmeni ve ıslak kimyasal sentez gibi çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar bazı metaller veya organik maddeler kullanılarak yüzey oksidasyonundan muhafaza edilir (Gaffet ve ark., 1999; Stein ve Ruschewitz, 2010).

### 1.2.4. Nano bakır

Bazı metal nanopartikülleri, anti bakteriyel özelliktedir. Bakır, düşük toksikliğinden dolayı bu özelliktedir. Literatürde sol-jel metoduyla sentezlenen bakır çöktürülmüş aktif karbon fiberler, bakır yüklü karboksimetil kitosan nanoparçacıklar, bakır, ftalosiyanimler, bakır katkılı silika kserojeller gibi çeşitli uygulamaları vardır (Sotiriou ve Pratsinis, 2010).

### 1.2.5. Nano altın

Altın (Au), insanlık tarihinin ilk zamanlarından beri ilgi çeken ve ilk keşfedilen olmakla birlikte oldukça etkileyici bir metal elementtir (Dykman ve Bogatyrev, 2007). Geçtiğimiz son yirmi yıldan itibaren nanoteknoloji ve nanobilimin gelişip, 1-100 nm ölçeğindeki materyallerin gösterdiği benzersiz özelliklerin fark edilmesiyle de altına olan ilgi oldukça artmıştır (Perez-Luna ve ark., 2004).

Au nanoparçacıkları metal olarak elektrokimya, sağlık ve nano araçların üretiminde kullanılmasının yanı sıra metal oksitlerin içerisine katılarak metal oksit nanoparçacıkların özelliklerini geliştirmede de kullanılmaktadır (Masoomi ve Morsali, 2012).

En kararlı metal nanoparçacıklar olan Au nanoparçacıkları, 21. Yüzyılın yapıtaşları olma yolundadır. Faraday'ın CS<sub>2</sub> deki fosforlu AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> sulu çözeltisinin kimyasal indirgenmesiyle, altın nanoparçacıkların koyu kırmızı çözeltileri üzerine yaptığı çalışmadan sonra bu alanda geniş çaplı çalışmalar yapılmıştır (Kaya ve Aydın, 2011).

## 1.3. Metal Oksit Nanoparçacıklar

### 1.3.1 Nano silika

Silika nanopartikülleri, kolay fonksiyonelleştirilebilir olduklarından ve yüksek yüzey alanlarından dolayı ilaç taşıma sistemi ve teşhis biliminin gelecek uygulamaları için önemli yer tutmaktadır. Bu nanoparçacıklar, fizyolojik ortamda bulduklarında plazma proteinleri ile etkileşirler. Bu durum boyut büyümesi ve kümeleşmeye neden olur. Bunu engellemek için silika nanoparçacıkları çeşitli yöntemler ve materyaller ile kaplanarak korunabilmektedir (Zhang ve ark., 2010).

### 1.3.2. Nano titanyum oksit

Son zamanlarda foto katalitik antimikrobiyal kaplamalar, çok ilgi görmektedir. Bu tip bir foto katalizör olan nano TiO<sub>2</sub>, fotokimyasal kararlılık, düşük maliyet ve

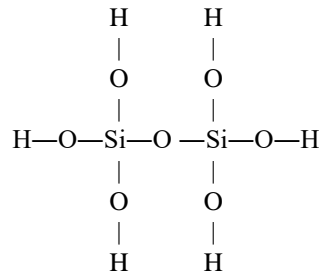
toksik olmamasından dolayı kendi kendini temizleme ve dezenfekte malzemeleri olarak kullanılırlar. Nano TiO<sub>2</sub> polimerler ile kombine edildiğinde, fotofonksiyonel malzemeler, solar hücreler, su arıtma gibi uygulamalarda kullanılır. Ayrıca bakır, çinko ve gümüş gibi metal iyonların da antibakteriyel özellikleri vardır. Bu metal iyonları TiO<sub>2</sub> ile birleştirildiğinde, UV ışık altında steril etki ve karanlıkta antibakteriyel etki gösterebilecek hijyenik malzemeler meydana gelmektedir (Karunakaran ve ark., 2010).

### 1.3.3 Nano çinko oksit

ZnO, geniş bant aralıklı ve 60 MeV'lik büyük bağlama enerjili II-IV grubu yarı iletken olan önemli bir gruptur. Şeffaf iletken filmler, ışık yayan diyotlar (LED), UV engelleyici malzemeler ve güneş pillerinde ZnO nanokristaller kullanılmaktadır. Bu nedenle, ZnO nanopartiküllerinin sentezinde, sol-jel proses, mikrodalga metot, solvo/hidrotermal reaksiyonları, sprej piroliz, termal buharlaştırma, çözelti-yanma metodu, gaz fazı yoğunlaşması, doğrudan öğütme ve mekanokimyasal reaksiyonlar gibi birçok yöntem uygulanmaktadır (Shenve ark., 2005).

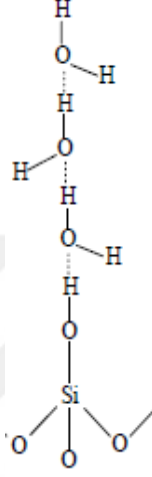
### 1.4. Silika Jel

Silika jeli ilk olarak 1861 yılında keşfeden Sir Thomas Graham, sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırarak elde ettiği silika solunu diyaliz etmiş ve silika jeli hazırlamıştır (Scott ve ark., 1993). Silika jel, yüksek kapasiteli sentetik absorbanlardan olup, kuru ortam isteyen, her noktada kullanılan ve rutubeti yüksek oranda bünyesinde tutan malzemelerdir.



Şekil 1.10. Silika jel.

Su adsorplama kapasitesi yüksek olan silika jelin, su ile adsorplanması çok tabakalı adsorpsiyon ile ifade edilebilir. İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin 120 °C ye kadar ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunduğundan dolayı silika jel ancak 150-200 °C ye ısıtılması ile su kopar (Biernart ve ark., 1994; Mottola ve Steimetz, 1992).



Şekil 1.11. Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması.

Organofonksiyonel grupların silikaya bağlanmasının sistematik kullanımı son zamanlarda artış göstermektedir, çünkü diğer organik/inorganik desteklere göre bazı avantajlar sağlamaktadır.

Bunlar; silika üzerine immobilizasyon sonucunda, anorganik iskelet içinde pendat fonksiyonel gruplar sağlayan silanizasyon vasıtalarının çok sayıda türleri oluşur (Mottola ve Steimetz, 1992).

Silika jel yüzeyine bağlanma daha basittir.

Silika jel yüzey çalışmaları için en çok kullanılan substratlardandır. Ticari alanda ilk kullanılan substrat olması, sonuçların analiz ve yorumunun kolay olmasını sağlayan sabit bileşimli oldukça spesifik yüzey alanına sahip olması bilinirliğini artırmıştır (Buszewski ve ark., 1998).

Silika jelin kütle değişim karakteristikleri ve şişme özelliği vardır.

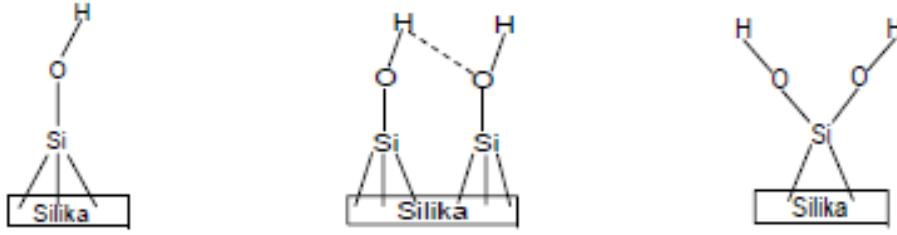
Destek malzemesi olarak kullanılan silika jel, organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.



Yüksek termal kararlılığa sahip olmasının yanı sıra seçiciliğinin az olması da kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır (Jal ve ark., 2004).

#### 1.4.1 Silika jelin yüzey yapısı

Amorf silika jel ( $\text{SiO}_2$ ), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden meydana gelmiştir (Berthod, 1991). Silika jel yüzeyinde hidroksil (sianol Si-OH) grupları içerir, çok geniş bir yüzey alanına ve çok sayıda gözeneklere sahiptir. Yüzeyinde barındırdığı hidroksil (sianol) grupları silikanın polar karakterizasyonunu ve asit baz özelliğinin belirlenmesinde rol oynar. Silika jel yüzeyinde üç farklı sianol grubu bulunabilir. Şekil 1.12.'de bu sianollerin tipleri gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Yüzey sianollerinin tipleri.

#### 1.4.2. Silika jel yüzeyinin modifiye edilmesi

Silika jelin yüzey modifikasyonu, yüzeyin kimyasal bileşiminin tamamen değişmesine yol açan süreçlerin tamamını içermektedir. Adsorban yüzey ya fiziksel uygulamalar ile silika yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunun değişmesi ya da kimyasal uygulamalar ile silika yüzeyinin kimyasal yapısının değişmesi ile modifiye edilebilmektedir. Bu iki yöntem ile silika jel yüzeyi fiziksel veya kimyasal olarak modifiye edilmektedir. Silika yüzeyinde şelatlaşan moleküllerin kimyasal sorpsiyonu ile yüzeyin sağlamlık, suda çözünmezlik ve hareketsizlik gibi bazı özellikler elde edildiği ve bu sebeple analitik uygulamalarda özellikle seçimlilik çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır (Jal ve ark. 2004).

Yüzeylerin kimyasal modifikasyonu için en yaygın kullanılan metod immobilizasyondur. Yüzey üzerindeki grupların elektrostatik etkileşim, -H bağı oluşumu, adsorpsiyon veya diğer etkileşimler ile kolay bir şekilde bağlanabileceği ve bu yolla kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler elde edilebileceği belirtilmiştir (Gübbük, 2006).

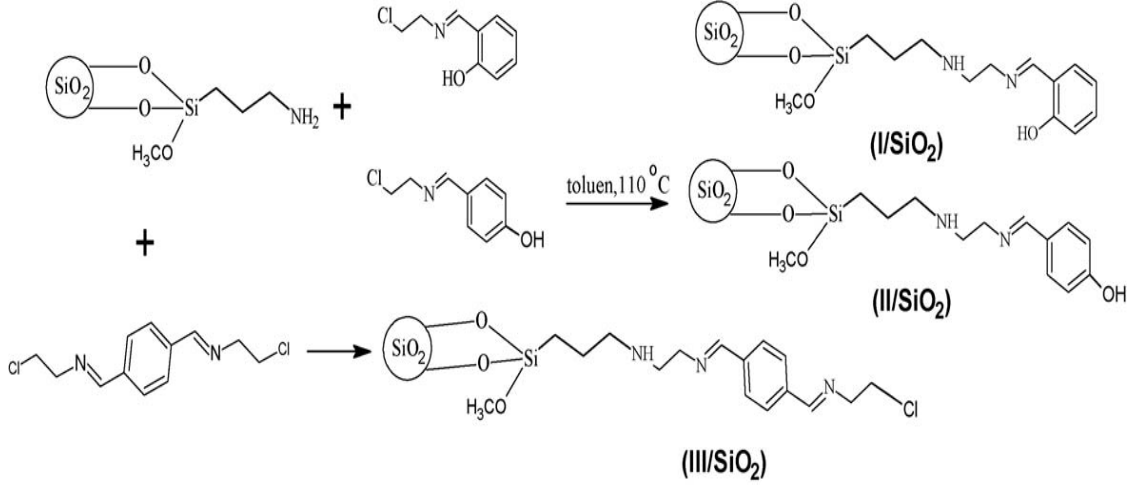
#### **1.4.2.1. Silika jelin fiziksel modifikasyonu**

Fiziksel modifikasyon fonksiyonel grubun; hidrojen bağı oluşumu, yüzeye adsorpsiyon, elektrostatik ve diğer etkileşim türleriyle bağlanması ya da yüzeye kovalent olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir (Jal ve ark., 2004).

Fonksiyonel grubun silika jelin yüzeyinde fiziksel olarak tutunmasına impegrenasyon da denilmektedir. Bu yöntemde organik fonksiyonel grup içeren bileşik, uygun organik çözücüde çözülür ve silika jel ile bir süre karıştırılır. Daha sonra organik çözücü uçurulur. Böylece organik fonksiyonel bileşik silika jel üzerinde kalmış olur. Sonrasında silika jel yıkanır, kurutulur ve kullanıma hazır hale gelmiş olur. Bu yöntemde organik fonksiyonel grup; suda çözünmemeli, düşük kaynama noktasına sahip çözücülerde büyük bir çözünürlüğü olmalı, düşük pH'daki çözeltilerde yapısı bozulmamalı, metaller ile çözünmeyen kompleksleri hızlı oluşturmalı gibi özelliklere sahip olması gerekir (Terada, 1991).

#### **1.4.2.2. Silika jelin kimyasal modifikasyonu**

Silika jelin kimyasal modifikasyon işlemi fonksiyonel grubun yüzeye kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşur. Oluşan bu kovalent bağ silika jelin yüzeyindeki siyanol gruplarının bağ yapımına katılmasıyla meydana gelir. Kimyasal modifikasyona örnek olarak; aktifleştirilmiş silika jel APTES ile inert ortamda reaksiyona sokulmuş, sonrasında bu ürün adsorpsiyona uygun bir yüzeye sahip silika jel üretmek için N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) ile muamele edilmiştir (Şekil 1.13.) (Kurşunlu ve ark., 2009).



Şekil 1.13. Silika jel yüzeyine N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)'in kovalent bağlanması (Kurşunlu ve ark., 2009).

## 1.5. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal dönüştürücülerden meydana gelen biyomimetik sensörler ve elektrokimyasal moleküler baskılanmış polimerler (MIP) zamanla dikkat çeken ve daha sık kullanılan sensörler haline gelmiştir (Fuchiwaki ve Kubo, 2010). Elektrokimyasal sensörler kullanılarak çevresel, klinik, biyolojik gibi birçok elektro aktif maddelerin yüksek seçicilikle analizi yapılabilmektedir. Elektrokimyasal sensörler hassas, seçici, tekrarlanabilirlikleri ve tekrar oluşturulabilirlikleri iyi olduğundan dolayı pek çok maddenin analiz edilmesinde tercih edilir.

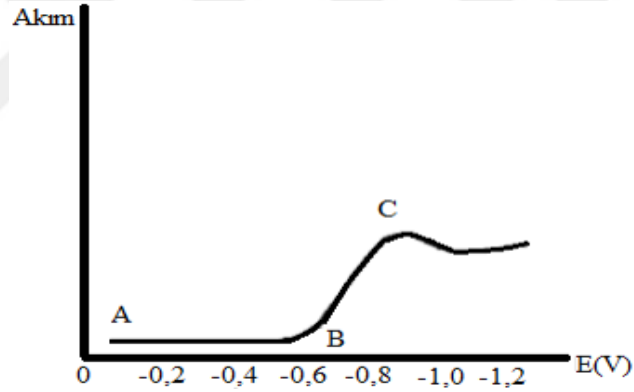
Elektrokimyasal sensörler çevresel ve endüstriyel, klinik ve tıbbi analizlerde önemli rol almaktadırlar. Elektrokimyasal ölçümler voltametrik, amperometrik, kondüktometrik ve potansiyometrik olabilir (Yola, 2009; Lawal ve Adeloju, 2013; Hianik ve ark., 2001). Endokrin bozucu kimyasallardan bisfenol A (BPA) gibi önemli toksik bileşikler ve triazin gibi pestisitlerin tespiti, MIP kullanılarak oluşturulan elektrokimyasal sensörlerle yapılabilmektedir (Fuchiwaki ve Kubo, 2010).

Elektrosentezin MIP teknolojisine uygulanması ilgi gören bir yöntemdir. İlk olarak 1995 yılında nitrat seçici potansiyometrik sensör yapımında bu yöntem kullanılmıştır (Fuchiwaki ve Kubo, 2010). Pirolün, sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) varlığında polimerizasyonu ile nitrat iyonlarına özgül boşluklar içeren polimer film oluşturulmuştur. Bu moleküler baskılanmış elektrokimyasal sensörün iyodüre, nitrata ve

perklorata göre dört kat daha fazla seçici olduğu görülmüştür (Hutchins ve Bachas, 1995).

## 1.6. Voltametri

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemdir (Skoog ve ark., 2014). Elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır. Uygulanan sinyaller, yönteme göre karakteristik akım meydana getirir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrodunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Tipik bir voltamogram Şekil 1.14' de gösterilmiştir.



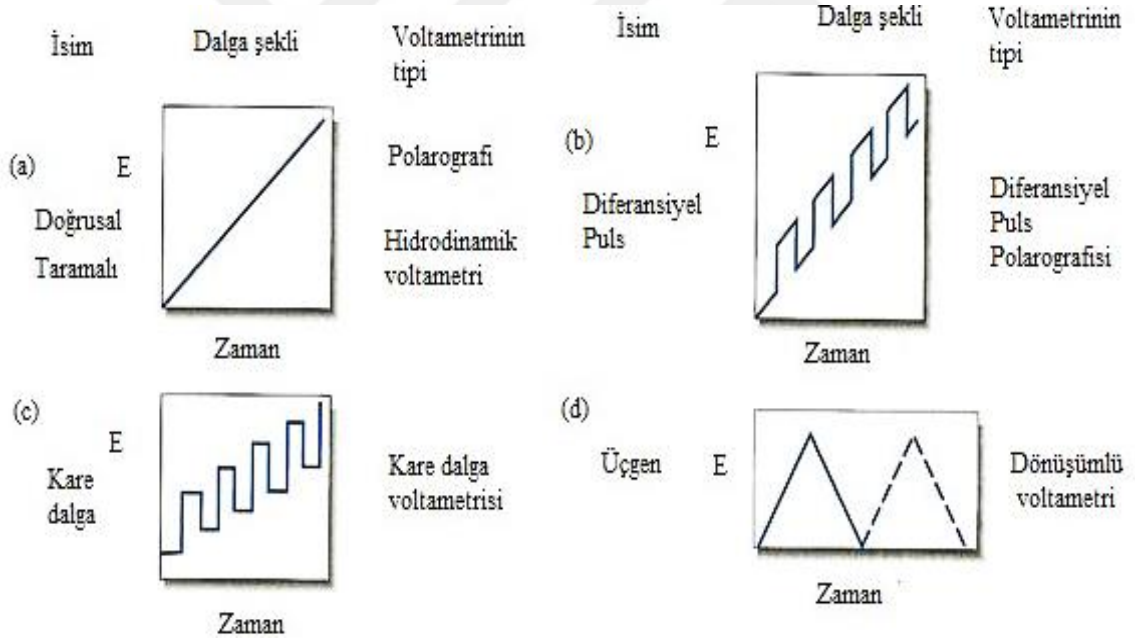
Şekil 1.14. Voltamogram.

Şekil 1.14.'deki voltamograma göre, başlangıçta (A noktasında) akım çok düşüktür. Safsızlık ve çift tabaka yükleme (elektrot yüzeyi kondansatör gibi davrandığından) sebebiyle A ve B noktaları arasında akım yavaşça yükselir. Bu genellikle zemin akım olarak adlandırılır. B noktasında potansiyel, yükseltgenmiş türlerin indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır. Potansiyel artışı elektronların, elektrottan yükseltgenmiş türe doğru artan bir hızla göç etmesine sebep olur. İndirgenmedeki hız artışı hücredeki akımı da artırır. Bu artış sürekli devam etmez. Şekil 1.14.'de görüldüğü gibi C noktasında bir pik ile sonlanır (Yılmazgüç, 2008).

Birçok ilacın etken maddesi ve vücutta bulunan fizyolojik aktif maddeler voltametik veya polarografik yöntemlere cevap vermektedir. Burada az miktarda maddenin analizi için yeterli olması, kolay uygulanabilir olmaları, ucuz olmaları, fazla çözücü gerektirmemeleri, analitlerin ön saflaştırma işlemlerine fazla ihtiyaç olmaması ve hassas birer yöntem olmaları diğer analitik yöntemlere nazaran üstünlük göstermektedir (Zuman ve Brezina, 1962; Kissinger ve Heineman, 1996).

### 1.6.1. Voltametricde uyarma sinyalleri

Voltametricde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel olan uyarma sinyali uygulanır. En sık kullanılan uyarma sinyalleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.15.) (Bond, 1980).

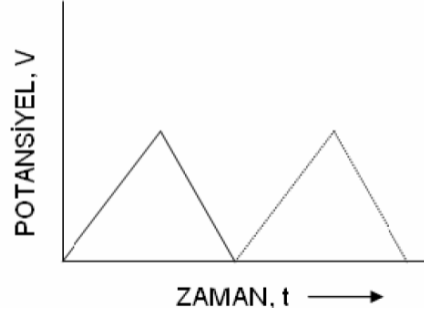


Şekil 1.15. Voltametricde en çok kullanılan uyarma sinyalleri.

### 1.6.2. Dönüşümlü voltametri

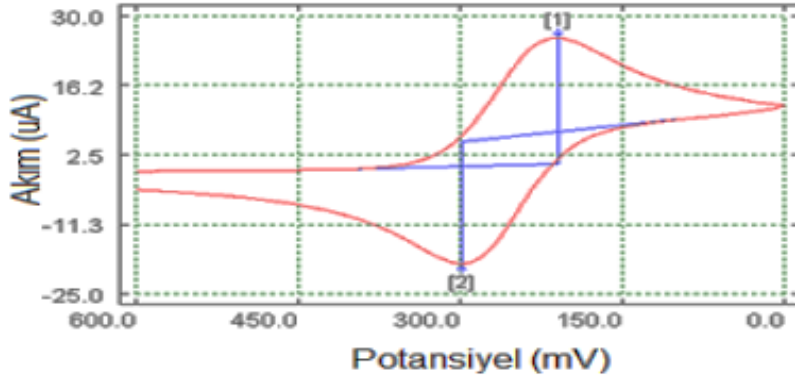
Dönüşümlü voltametri (CV), durgun bir çözelti içinde bulunan çalışma elektroduna uygulanan potansiyel polarizasyon dalgasının düzgün bir şekilde değiştirilmesi sonucu oluşan akım-potansiyel davranışını inceleyen elektrokimyasal

yöntemdir. CV, nitel analiz için kullanılan en yaygın elektrokimyasal yöntemdir (Wang ve ark., 2006).



Şekil 1.16. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman grafiği.

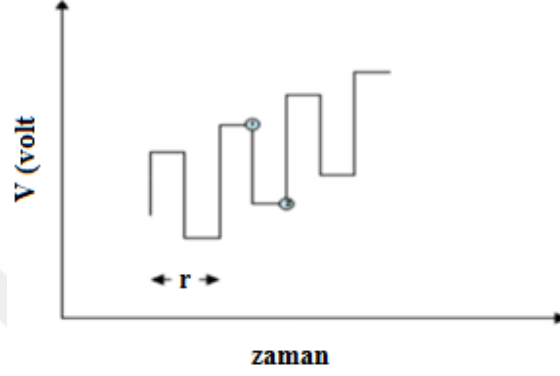
Bu teknikte tarama hızı (v) olarak adlandırılan potansiyelin zamanla doğrusal olarak değişimi uygulanır. Belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılır (Şekil 1.16). Kinetik çalışmalarda, elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, maddelerin miktar tayinlerinin yapılmasında, adsorpsiyon olayının araştırılmasında kare dalga voltametri ve polarografisi, sıyırma voltametri, kronoamperometri teknikleri gibi CV tekniği (Şekil 1.17.) sıklıkla kullanılır (Yola, 2009; Çekirdek, 2005).



Şekil 1.17. Tipik bir yükseltgenme reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı.

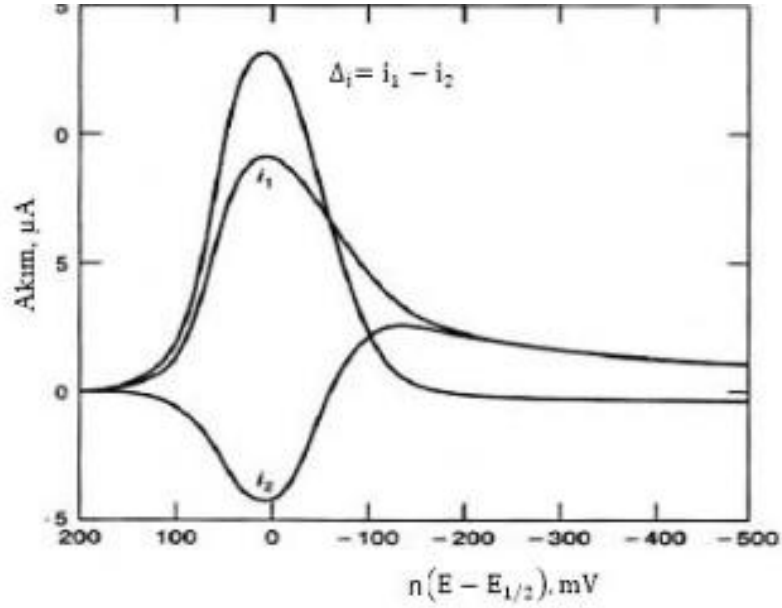
### 1.6.3. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametri son derece duyarlı ve hızlı olma özelliği olan bir puls voltametri yöntemidir. Bu yöntemde voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa sürede elde edilir.



Şekil 1.18. Kare dalga voltametri potansiyel-zaman grafiği.

Şekil 1.18.'de kare dalga voltametrisinde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boy ve puls periyodu eşit olup bu yaklaşık 5 ms civarındadır.



Şekil 1.19. Kare dalga voltamogramı.

Şekil 1.19. bir tepkime için alınan kare dalga voltamogramını gösterilmektedir. Kare pulsun ileri ve geri uygulamalarındaki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları ele alınarak net akım hesaplanmaktadır. Akımlardan birinin değeri negatif olduğundan fark akımların toplamını vermektedir. Kare dalga voltametrimin tayin sınırları  $10^{-7}$  ile  $10^{-8}$  M olması, süresinin daha kısa oluşu ve tayin sınırının düşük olmasından dolayı elektroanalizde sık kullanılan bir yöntemdir.

#### 1.6.4. Diferansiyel puls voltametri

Elektroanaliz ve elektrokimyasal çalışmalarda kapasitif akımın faradayik akımdan ayrılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemlerde faradayik akımın kapasitif akıma oranı yüksektir. Buda çalışma elektroduna uygulanan pulsun ve uygulamadaki akımın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Her bir pulsta iki ölçüm alınır. Birinci ölçüm puls uygulamadan hemen önce alınırken, ikinci ölçüm puls bitmeden alınmalıdır. Net akım, ilk akım ile son akımın farkı alınarak bulunmakta ve yapılan fark alma işlemi kapasitif akımın yok edilmesi olarak bilinmektedir (Bard ve Faulkner, 2001).

#### 1.7. Amperometri

Sabit akımı ölçen sensörlere amperometrik sensörler denir. Bu sensörler, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki sabit bir potansiyelde oluşan akımı monitörize eder. Bu tip sensörlerin çalışma prensibi genellikle iki elektron konfigürasyonuna dayanır. Sensör, substrat konsantrasyonuna karşı amperometrik lineer sinyaller verir. Substrat ya da üründen herhangi biri elektrot yüzeyinde yükseltgenbilir ya da indirgenbilir özellikte olmalıdır. Bu tip sensörlerin optimizasyonu oldukça zordur.

Platin elektrotlar genellikle  $H_2O_2$ 'nin oksidasyonu ve oksijen indirgenmesi ölçümlerinde kullanılır. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş cam karbon elektrotlar son zamanlarda yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Amperometrik sensörlerde, elektrot yüzeyinin yapısı kimyasal maddelerle modifiye edilerek değiştirilebilir. Bu durum son zamanlarda başlı başına bir çalışma sahası olmuştur. Modifiye elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyon hızı yüksektir. Bu sayede elektrot



yüzeyinin çözültideki farklı materyallerle kaplanması önlenir. Yine modifikasyon sayesinde enzim immobilizasyon basamağı daha iyi kontrol edilir.

Enzim elektrotlarında redoks sağlayıcıların kullanılmasıyla elektrot yüzeyindeki protein yapılarının yavaş redoks davranışından oluşan problemlerin kolaylıkla üstesinden gelinebilir. Aktif bölgeleri elektroaktif özellikte olan yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını katalizleyen enzimler amperometrik sensörler için en ideal enzimlerdir (Dinçkaya ve ark., 1994; Turner, 2000).

### 1.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sıvı/katı ara yüzeylerin karakterizasyonu amacıyla kullanılan bir elektrokimyasal yöntem olup, ara yüzeylerin dielektrik özellikleri ile ilgili bilgi sunmaktadır. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği durumlarda yük transfer değerleri hakkında da bilgi vermektedir (Monk, 2002). Bir elektrokimyasal hücrede, potansiyelin zamana bağlı sinüzoidal değişimi sonucunda oluşan alternatif akıma karşı bir direnç meydana gelir.

$$V = I \cdot Z$$

denkleminde potansiyel (V) ve alternatif akım (I) zamana bağlı olarak değişmektedir. Z ise empedansı ifade eder. Devrede oluşan direnç (R) ve Z'nin birimi Ohm ( $\Omega$ ) ile ifade edilir.

Empedans, gerçek ve zahiri olmak üzere iki bileşenden oluşur;

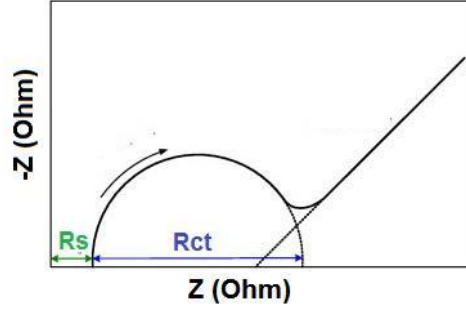
$$Z = Z' - jZ'' \quad (i = \sqrt{-1})$$

Z = empedans

Z' = gerçek empedans,

Z'' = zahiri empedans

Şekil 1.20.'de gerçek empedansın x ekseninde, zahiri empedansın y ekseninde olduğu grafik "Nyquist Eğrisi" olarak tanımlanmaktadır (Monk, 2002).



Şekil 1.20. Bir elektrokimyasal hücrede empedimetrik ölçüm sonrasında oluşan Nyquist eğrisi.

Nyquist eğrisinde, ölçümün ilk aşamasında yüksek frekanslarda meydana gelen çözelti direnci ( $R_s$ ), bu direnci takiben oluşan yarım daire elektrota transfer edilen yüke karşı oluşan yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve düşük frekanslarda oluşan lineer bölge ise Warburg empedansı ( $R_w$ ) olarak gösterilmiştir. Sistemin yük depolama özelliği ise kapasitans olarak ifade edilir. Bu teknikle belirlenen bir frekans aralığında empedans taraması gerçekleştirilir ve elektrot yüzeyinde meydana gelen olayların incelenmesinde  $R_{ct}$  değerindeki değişimler yorumlanır.

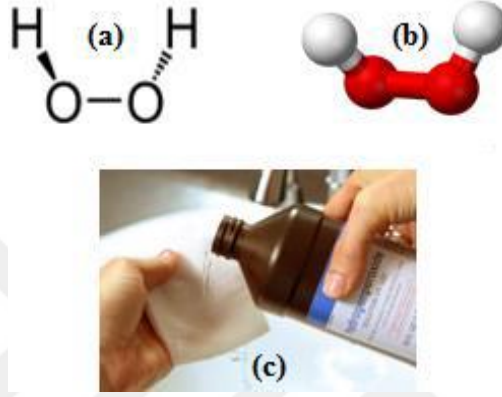
## 1.9. Hidrojen Peroksit

### 1.9.1. Hidrojen peroksidin tarihsel gelişimi

Hidrojen Peroksit ( $H_2O_2$ ), ilk kez Fransız bilim insanı Louis Jacques Thénard tarafından 1818 yılında keşfedilmiş ve saflaştırılmış olup, baryum peroksidin nitrik asit ile tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Hidroklorik asit ve daha sonra sülfat asidi kullanılarak baryum sülfat şeklinde çöktürülerek elde edilme yöntemi geliştirilmiştir. Thénard tarafından geliştirilen yöntem 19. yüzyılın sonlarına ve 20. yüzyılın ortalarına kadar kullanılmıştır (Jones ve Clark., 1999). İtalyan fiziksel kimyacı Giacomo Carrara 1892 yılında  $H_2O_2$ 'nin molekül kütleini tespit etmiş ve kimyasal formülünü doğrulamıştır. Saf haldeki  $H_2O_2$ 'nin kararsız bir molekül olduğuna ve sudan ayırt edilemeyeceğine inanılsa da, Richard Wolffenstein 1894 yılında vakum destilasyonu kullanarak saf  $H_2O_2$ 'yi sudan ayırmıştır (Wolffenstein, 1894).

### 1.9.2. Hidrojen peroksidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formülü  $H_2O_2$  ve molekül ağırlığı ise 34 g/mol olan en basit peroksit bileşiğidir. %30'luk çözeltisinin yoğunluğu 1.11 g/mL'dir. Saf halde bulunan  $H_2O_2$  renksiz bir sıvıdır. Suya nazaran biraz viskoz yapıda olan  $H_2O_2$  suda çözünebilmektedir (Petri ve ark., 2011).



Şekil 1.21. (a)  $H_2O_2$ 'nin yapısal formülü, (b)  $H_2O_2$ 'nin 3-boyutlu molekül modeli, (c) %30'luk  $H_2O_2$  çözeltisinin görüntüsü.

Kuvvetli bir reaktif olmayan  $H_2O_2$ , yapısındaki iki oksijen atomu arasında bulunan tek bağın kopmasıyla kuvvetli reaktif türlerine dönüşmektedir (Şekil 1.21.).  $H_2O_2$ , bir takım kimyasal maddelerle reaksiyona girip kuvvetli radikallerin oluşumuna sebep olan zincirleme reaksiyonları meydana getirirler (Nindl, 2004).

### 1.9.3. Hidrojen peroksidin yararları ve zararları

Su ve oksijen atomlarından oluşan  $H_2O_2$ , kullanıldıktan sonra tekrar su ve oksijene parçalanmasından dolayı çevre dostu olmasının yanında, yüksek oksijen içermesi nedeniyle de diğer yükseltgeyici ajanlara göre daha yüksek etkinliğe sahip geniş spektrumlu bir yükseltgeyici ajandır.  $H_2O_2$  çözeltisi dezenfektan özelliğinden dolayı tıbbi alanda yara tedavisinde kullanılmaktadır (Vural ve Çelen., 2005; Reth, 2002). Sıvı halde bulunan  $H_2O_2$  düşük konsantrasyonda kullanıldığında bakterisidal ve fungusidal etki gösterirken, % 25-60 gibi yüksek konsantrasyonlarda sporisidal etki gösterebilmektedir. Bunların yanı sıra sıvı halde kullanımı, yüksek

konsantrasyonlarda materyal uyumunun iyi olmaması gibi olumsuz nedenlerden dolayı sterilizasyon için çok tercih edilmemektedir (McDonnell, 2007).

1970'li yıllarda keşfedilen gaz formundaki  $H_2O_2$ , sıvı halinin aksine çok düşük konsantrasyonlarda bile ( $>0,1$  mg/L) bakterisidal, fungisidal, virüsidal, sporisidal ve mikobakterisidal etki göstermiştir (McDonnell, 2007; Fediaev ve ark., 1972). Bağışıklık sistemine yardımcı olan akyuvar kan hücreleri de  $H_2O_2$  üreterek mikroplara, virüslere ve parazitlere karşı doğal savunma mekanizması oluşturmaktadır.  $H_2O_2$  yağmur suyunda da bulunmaktadır. Bu şekilde havada bulunan zararlı mikroorganizmalar dezenfekte edilmektedir (Woo ve ark., 2003; Reth, 2002).

Yararları olduğu gibi zararları da bulunan  $H_2O_2$ , aşındırıcı ve tahriş edici özelliğinden dolayı dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır. Solunması durumunda boğaz ve burun mukozası yanabilir. Aşırı miktarda yutulmasıyla da sindirim sistemi ağrıları, ishal, kusma ve doku bozulması meydana gelebilir.  $H_2O_2$ 'ye uzun süre maruz kalma sonucunda akciğerlerde ödem, koma, beyinde sıvı birikimi gibi tıbbi bulgular birbirini takip ederek ölümle sonuçlanabilecek durumlar ortaya çıkabilir. Kuvvetli bir yükseltgen olan  $H_2O_2$ , bozunması sonucu oksijen ve ısı açığa çıkararak tehlikeli olabilmekte, yüksek derişimde yanıcı madde üzerine damladığında ani yangınlara sebep olabilmektedir (Woo ve ark., 2003; Reth, 2002; Petrucci ve ark., 2007).

#### **1.9.4. Hidrojen peroksidin kullanım alanları**

% 3-90 konsantrasyon aralığına sahip  $H_2O_2$ , piyasada alıcı bulabilmektedir. Üreticiler %30-50-70-90'luk konsantrasyonlarda üretimi yapılabilen hidrojen peroksidin kullanım alanları şunlardır;

% 3'den düşük konsantrasyona sahip  $H_2O_2$ ; lens çözeltilerinde temizleme ve enfeksiyon önleme amacıyla kullanılmaktadır.

% 3'lük  $H_2O_2$ ; diş macunlarında, sağlık ve kozmetik sektöründe, medikal aletlerin temizliğinde kullanılmaktadır.

% 30'luk  $H_2O_2$ ; laboratuvar uygulamalarında, elektronik sanayinde ve saç ağartıcı olarak kullanılmaktadır.

% 35-50'lik  $H_2O_2$ ; kimyasal sentezlerde, kağıt hamuru üretiminde, endüstriyel uygulamalarda, deterjan sanayisinde ve tekstil sektöründe kullanılmaktadır.

% 70'lik  $H_2O_2$ ; özel organik sentezlerde kullanılmaktadır.

% 90 ve üzeri konsantrasyona sahip  $H_2O_2$ ; askeri uygulamalarda (jet yakıt üretiminde) kullanılır.

Suyun varlığının en aza indirilmesi istendiği durumlarda ise yüksek konsantrasyonlu  $H_2O_2$  kullanılır (Othmers, 1963).

### 1.9.5. Hidrojen peroksidin tayin yöntemleri

$H_2O_2$ 'nin geniş uygulama alanına sahip olan eser seviyedeki miktarlarından, endüstride yüksek miktarda kullanılan çeşitli oranlardaki ve ortamlardaki miktarının tayini için uygun analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüze değin  $H_2O_2$ 'nin tayini için farklı analiz yöntemleri geliştirilmiş olup bu yöntemler spektrofotometrik, fluorometrik, elektrokimyasal, titrimetrik ve kromatografik başlıkları altında toplanabilir (Tanner ve Wong, 1998).

#### 1.9.5.1 Spektrofotometrik yöntem

Spektrofotometrik yöntem, günümüzde  $H_2O_2$  tayini için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntem kâğıt beyazlatma işlemlerinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Chai ve ark., 2004). Katalizörlerin varlığında kromojenik hidrojen verici ile reaksiyona dayanan spektrofotometrik yöntemler de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.  $H_2O_2$  analizlerinde genellikle katalizör olarak enzimlerden yararlanılmakta olup en fazla Horseradish Peroksidaz (HRP) enzimi kullanılmaktadır (El-Essi ve ark., 1997). Katalizör olarak enzimlerin kullanıldığı sistemlerde enzim aktivitesinin kararsızlığından dolayı fazla miktarda enzim kullanımına ihtiyaç duyulmakta bu da uygulama güçlüğüne neden olmaktadır. Bundan dolayı peroksidaz enzimi gibi davranan enzimlerden de faydalanılmaktadır (Huang ve ark., 1999). Metal-  $H_2O_2$  komplekslerinin oluşturulduğu sistemler hassas olmadığından dolayı metal iyonları ile  $H_2O_2$  ve kromojenik bir reaktiften oluşan kompleksler ile lisinden, alanin ve glisin gibi amino asitlerden yardım alınmaktadır

(Huang ve ark., 1999).  $H_2O_2$  tayinlerinde Yakın-İnfrared (NIR) spektrofotometrik yöntemler de kullanılmaktadır. Diş beyazlatma ve antiseptik çözeltilerde hızlı  $H_2O_2$  tayini için geliştirilen yöntemde NIR kullanılmıştır. Fotodiyod ışınlarla mikroçip teknolojisine dayanılarak elde edilen yeni bir portatif NIR spektrometresinden yararlanılmış olup 1 saniyeden daha kısa bir zamanda tayin gerçekleştirilebilmektedir (Woo ve Kim, 2004).

### 1.9.5.2 Fluorometrik yöntem

Fluorometrik yöntem, klinik analizlerde rutin olarak ölçümlerin yapıldığı glukoz, ürik asit gibi maddelerin tayininde kullanılan yüksek hassasiyetli bir yöntemdir. Bu yöntem oksitlenme reaksiyonu esnasında meydana gelen ve floresans özelliği gösteren maddenin floresans şiddetinin ölçülmesi esasına dayanır. Burada Peroksidaz benzeri yüksek aktiviteli enzimler kullanılmaktadır (El-Essi ve ark., 1997). Atmosferde bulunan düşük konsantrasyonlardaki  $H_2O_2$  miktarının tayini için kemilüminesans yöntemi geliştirilmiştir. Bu analitik sistem 5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindione(luminol)'nin Cu(II) katalizi eşliğinde,  $H_2O_2$  tarafından oluşturulan oksidasyona dayanmaktadır. Bu yöntem ile 1 ppm oranında gaz fazındaki  $H_2O_2$  tayin edilebilmiştir (Odo ve ark., 2004; Kok ve ark., 1978).

### 1.9.5.3 Elektrokimyasal yöntem

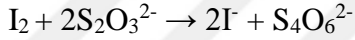
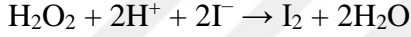
HRP enzimi yardımı ile doğru ve basit olarak eser miktarlardaki  $H_2O_2$  miktarı tayin edilmektedir. Birçok elektrokimyasal metod horseradish peroksidaz enziminin katalizlediği hidrojen peroksidin indirgenmesi reaksiyonu kullanmaktadır. Bu sistemin hassaslığı enzimin elektrot yüzeyine bağlanmasına bağlıdır. Son zamanlarda daha az enzimin kullanıldığı ve uzun süre stabilliğini koruyabilen sistemler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak aktif hale getirilmiş olan nano parçacıklar yeni geliştirilen sistemlerde kullanılmaktadır (Song ve ark., 2010).

#### 1.9.5.4 Titrimerik yöntem

Titrimetrik analiz yöntemi,  $H_2O_2$  tayininde uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle titrant olarak  $I^-$  ve  $MnO_4^-$  çözeltilerinin kullanıldığı, redoks reaksiyonlarına dayalı, kesin sonuç alınan basit yöntemlerdir. Analistler bu yöntemin uygulanması esnasında, uzun süren deney süresince  $H_2O_2$  buharına maruz kalmakta, redoks reaksiyonlarında kullanılan toksik özellikteki kimyasalları kullanarak sağlık problemleri yaşamaktadırlar. Bunların yanı sıra kullanılan kimyasalın özelliğine göre başka tehlikeli durumlarla da karşı karşıya kalabilmektedirler.

Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) çözeltilisinin seyreltik sülfirik asit ile asitlendirilen  $H_2O_2$  çözeltilisine eklenmesiyle titrimetrik yöntem uygulanır (Bassett ve ark., 1978).

Yine asidik ortamda gerçekleşen bir diğer reaksiyonda  $H_2O_2$ , iyodür iyonu ile indirgenmektedir.



$$H_2O_2 \text{ (gr)} = N \ S_2O_3^{2-} \times V \ S_2O_3^{2-} \times 10^{-3} \times H_2O_2$$

Reaksiyon hızı yavaş olmakla birlikte asit konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır.

Ticari olarak kullanılan  $H_2O_2$  çözeltilerine eklenen borik asit, salisilik asit ve gliserol gibi koruyuculardan daha az etkilenmesinden dolayı permanganat yöntemine kıyasla iyodometrik yöntem daha avantajlıdır (Bassett ve ark., 1978).

#### 1.9.5.5 Kromatografik Yöntem

Organik peroksitlerin varlığında  $H_2O_2$  analizi için en sık kullanılan kromatografik yöntemler iyon değişim kromatografisi ve ters faz sıvı kromatografisidir. Farklı dedektörler kullanılabilmesinin yanında, genellikle UV dedektörleri kullanılmaktadır. Analiz prensibi olarak  $H_2O_2$ 'nin vanadyum ve titanyum ile meydana getirdiği komplekslerin kromatografik olarak ayrılmasının bir UV dedektörle belirlenmesidir (Scheuer ve ark., 1995).





## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

$H_2O_2$  sadece klinik uygulamalarda, ilaç sanayisinde, organik bileşiklerin sentezinde, madencilikte ve sterilizasyonda (Chen ve ark., 2012; Sanderson, 2000; Jakubec ve ark.,2015) kullanıldığı için önemli bir bileşik değildir aynı zamanda süperoksit dismutaz (Devasagayam, 2004), ksantin oksidaz (Ohara ve ark., 1993), ve glukoz oksidaz (Frederick ve ark., 1990) gibi enzimler tarafından katalizlenen pek çok biyokimyasal reaksiyonların yan ürünüdür. Ayrıca  $H_2O_2$ , kanser oluşumu, membran hasarı, DNA parçalanması, doku hasarı, nörolojik hastalıklar ve yaşlanmayı içeren biyokimyasal süreçlerde pek çok zararlı etkilere sahip oksidatif strese hayati bir rol oynar (Lee ve ark., 2006; Sharma ve ark., 2018; Baghayeri ve ark., 2019; Rivero ve ark., 2017). Bundan dolayı  $H_2O_2$ 'nin gıdada, klinikte ve çevresel ortamlarda doğru ve kolay bir şekilde tayin edilmesi gerekmektedir (Guler ve ark., 2018a; Guler ve ark., 2018b). Bugüne kadar  $H_2O_2$ 'nin tayin edilebilmesi için spektrofotometri (Ribeiro ve ark., 2009; Hsu ve ark.,2015), fosforesans (Shu ve ark., 2007), kromatografi (Klassen ve ark., 1994), floresans (Chen ve ark., 2007) ve titrimetri (Steinberg 2013) gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu metotlar  $H_2O_2$ 'nin tayini için kullanılabilir olmasına rağmen fazla zaman almaktadır ve analizin maliyetini arttırmaktadır. Bilim adamları maliyeti düşürmek ve kısa bir sürede tayini gerçekleştirebilmek için sensör ve biyosensörleri geliştirmişlerdir. sensörler yukarda ifade edilen yöntemlere göre daha seçici, duyarlı, doğru ve nispeten düşük maliyetli malzemelerdir.

$H_2O_2$ 'in elektrokimyasal olarak tayin edilmesi için şimdiye kadar pek çok sensör geliştirilmiştir (Song ve ark., 2019; Lin ve ark., 2018; Li ve ark., 2017; Lin ve ark., 2016; Li ve ark., 2016). Örneğin bir çalışmada Guler ve çalışma arkadaşları nano  $CeO_2$  bileşimini APTES kullanarak modifiye etmişlerdir. Daha sonra bu modifiye destek üzerine Pd nanoparçacıklarını depolamışlardır. Elde edilen nanokompozit FTIR, XRD ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen Pd@ $CeO_2$ - $NH_2$  nanokompoziti GCE üzerine damlatma yöntemiyle eklenerek  $H_2O_2$  sensörü oluşturulmuştur. CV sonuçları Pd@ $CeO_2$ - $NH_2$  nanokompozitin  $CeO_2$ - $NH_2$ 'ye göre  $H_2O_2$ 'in indirgenmesine daha iyi elektro katalitik cevap verdiğini göstermiştir. Bununla birlikte sensör,  $H_2O_2$ 'nin

indirgenmesinde iki tane doğrusal aralık göstermiştir. İlk doğrusal aralık 0.001 ile 3.276 mM aralığında, ikinci doğrusal aralık 3.276 ile 17.5 mM aralığında olduğu belirlenmiştir. Sensörün LOD ve duyarlılık değerleri sırasıyla 0.47  $\mu\text{M}$ , 440.72  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  ve 852.65  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sensörün depolama kararlılığı ve tekrarlanabilirliği deneyleri tatmin edici sonuçlar vermiştir. Sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye olan seçicilik çalışmasında askorbik asit, ürk asit ve dopamin gibi elektro aktif bileşikler kullanılmıştır. Kullanılan potansiyelde sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye olan cevabı elektro aktif bileşikler tarafından etkilenmediği görülmüştür. Sensör, süt örneklerindeki  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi tayin etmek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sensörün gerçek örneklerde  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin tayini için umut verici bir malzeme olabileceğini göstermiştir (Guler ve ark., 2018a).

Guler ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada rGO, APTES ile fonksiyonel hale getirilmiş ve daha sonra Pd ve Ag nanoparçacıkları bu destek üzerinde depolanmıştır. Elde edilen Pd@Ag/rGO-NH<sub>2</sub> nanokompoziti camsı karbon elektrotu üzerine damlatılarak bir çalışma elektrotu hazırlanmıştır. Nanokompozitin yapısı FTIR, XRD ve HRTEM ile aydınlatılmıştır. Nanokompozitin elektrokimyasal özellikleri EIS ve CV kullanılarak araştırılmıştır. Optimum şartlar altında  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal tayini CV'nin yanı sıra amperometri kullanılarak yapılmıştır.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin doğrusal tayin aralığı 0.002 ile 19.5 mM aralığında belirlenmiş, sensörün LOD ve duyarlılık değerleri 0.7  $\mu\text{A}$  ve 1307.46  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Oluşturulan bu sensör kullanılarak sütte  $\text{H}_2\text{O}_2$  tayini yapılmış olup tatmin edici ve sonuçlar elde edilmiştir (Guler ve ark., 2018b).

Guler ve Dilmac glukoz  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi elektrokimyasal olarak tayin etmek için APTES ile modifiye edilmiş rGO üzerine Pd nanoparçacıkları depolayarak yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Çalışmada Nf sensör ve biyosensör için koruyucu membran olarak kullanılmış olup sensörün ve biyosensörün duyarlılığını ve seçiciliğini arttırmıştır. Nf/Pd@rGO-APTES/GCE,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi 0.7  $\mu\text{M}$  ile 13.5 mM aralığında doğrusal olarak tayin etmiştir. sensörün LOD ve değeri ve duyarlılığı sırasıyla 0.21  $\mu\text{M}$  ve 1164.3  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Genel olarak sensör mükemmel duyarlılık, seçicilik, kısa cevap süresi, geniş doğrusal aralık, düşük LOD değeri, tatmin edici tekrarlanabilirlik, tekrar oluşturabilirlik ve depolama kararlılığı göstermiştir (Guler ve Dilmac, 2019).

Bir çalışmada Au nanoparçacıkları indirgenmiş grafen üzerine bağlanmış ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin nonenzimatik elektroanalitik olarak tayininde sensör geliştirmek için modifiye edici olarak kullanılmıştır. Elde edilen sensör 1238  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  gibi yüksek bir duyarlılık göstermiş olup 0.02 ile 10 mM arasında bir doğrusal tayin aralığı göstermiştir. Sensörün LOD değeri 0.1  $\mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir (Dhara ve ark., 2016).

Başka bir çalışmada Au nanoparçacıkları, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve bunun ardından nanoparçacıkları elektroforetik grafen nikel köpüğü üzerine depolanması ile bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörü geliştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal tayininde 0.05 ile 1.75 mM aralığında bir doğrusal grafik vermiş olup duyarlılığı 47.4  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Sensörün LOD değeri 1  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur (Wang ve ark., 2017).

Hassan ve çalışma grubu azot doplanmış grafen (NGR) desteği üzerine CoFe nanoparçacıkları biriktirerek duyarlı nonenzimatik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörü geliştirmişlerdir. CoFe nanoparçacıkları NGR desteği üzerine biriktirilmesi NGR'nin yüksek elektrik iletkenliğinden dolayı CoFe'nin elektro katalitik performansını arttırmıştır. Bunun sonunda CoFe ve NGR'nin kombinasyonu ile yeni bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörü oluşturulmuştur. Desteksiz CoFe nanoparçacıkları ile karşılaştırıldığında CoFe/NGR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye yüksek elektro katalitik aktivite göstermiştir. CoFe/NGR'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye duyarlılığı 435.7  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenmesi için LOD değeri 0.28  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur (Hassan ve ark., 2018).

Amanulla ve çalışma arkadaşları indirgeyici ve stabilize edici olarak *Ipomoea pest-tigridis* yapraklarının ekstraktı yardımıyla indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerine demir nanoparçacıkları (FeNPs) depolayarak amperometrik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörü geliştirmişlerdir. Sentezlenen rGO/FeNPs nanokompoziti TEM, XRD ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra GCE çalışma elektrotunu modifiye etmek için elde edilen bu nanokompozit kullanılmıştır. CV sonuçları rGO/FeNPs nanokompozitin FeNPs ve rGO ile modifiye edilmiş çalışma elektrotların cevabıyla karşılaştırıldığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesinde daha iyi elektro katalitik cevap gösterdiğini kanıtlamıştır. Bununla birlikte rGO/FeNPs nanokompoziti rGO ve FeNPs modifiye elektrotlara göre sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye 9 ve 6 kat fazla indirgenme pik akımını göstermiştir. Sensör H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 0.1  $\mu\text{M}$  ile 2.15 mM

arasında doğrusal tayin aralığı göstermiştir. Sensörün, LOD ve duyarlılık değerleri sırasıyla  $0.056 \mu\text{M}$  ve  $0.2085 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  olarak bulunmuştur. Sensör ayrıca bazı elektro aktif bileşiklerin varlığında  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin tayini için kullanılmış ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye yüksek derecede seçicilik göstermiştir (Amanulla ve ark., 2017).

Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) geniş uygulama alanı nedeniyle büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Bu yüzden hidrojen peroksitin tayin edilmesi analitik kimyada büyük bir öneme sahip. Yapılan bir çalışmada, metal içermeyen grafen alaşımı (azot ve sülfür heteroatomlarının düşük katkılı grafen oksidi (NS-rGO)) basit tek adımlı termal sertleştirme yöntemi ile 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadizol karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen NS-rGO kompoziti, indirgenmiş grafen okside (rGO) kıyasla  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin indirgenmesine daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Artan performans, N ve S arasındaki sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Uygun şartlar altında oluşturulan bu sensör,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi 7-18000  $\mu\text{M}$  aralığında doğrusal olarak tayin etmiş olup gözlenebilir sınırlar (LOD) sinyal/gürültü oranının 3'e eşit olmasına bağlı olarak  $0.45 \mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca önerilen sensör kabul edilebilir seçicilik, mükemmel tekrarlanabilirlik ve uzun süreli kararlılık açısından mükemmel analitik performans sergilemiştir. Bu sonuçlar, NS-rGO kompozitinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensörlerini oluşturmak için umut verici bir metal içermeyen elektrokatalitik malzeme olduğunu göstermiştir (Zhang ve ark., 2017).

Yapılan bir çalışmada  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal olarak tayin edilmesi için anilin, akrilik asit, etilen glikol, digilidil eter ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  soya fasülyesi çekirdek kabuğu (SBP) peroksidazı ile birlikte kullanılmıştır. Bu şekilde tek adımlık bir biyosensör edilmiştir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  tarafından anilin kimyasal polimerizasyonunu SBP katalizlemiştir. Bu şekilde dopant olarak akrilatın rol aldığı asidik ortamda iletken polianilin meydana gelmiştir. Serbest radikaller, akrilik asit ve diepoksi etilen glikol digilidil eter arasındaki reaksiyonlar elektrot yüzeyi üzerinde hidrojel içerisinde SBP'nin polianilin ile birlikte tutuklama yöntemiyle bağlanmasını sağlamıştır. Diğer taraftan reaksiyon karışımında akrilik asit ve etilen glikol digilidil eterin yokluğu kararsız sensör modifiye ediciye ve hatalı  $\text{H}_2\text{O}_2$  cevabına neden olmuştur. İmmobilize edilmiş SBP için görünür  $K_m$ , pH 7'de  $0.0763 \text{ mM}$  olarak bulunmuş olup elde edilen bu değer serbest enzimin  $K_m$  değerine göre daha düşüktür.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin

miktar tayini akış enjeksiyon sisteminde (FIA) yapılmıştır. Elde edilen doğrusal aralık 5 ile 50  $\mu\text{M}$  arasında olup LOD değeri 2.2  $\mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir. (Torres ve ark., 2017).

Nano gözenekli PdCu alaşımı seyreltik sülfürik asit ortamında PdCuAl üçlü alaşımdan elde edilmiştir. Al'nin seçici olarak PdCuAl alaşımından çözülmesi dar liagaman yapılı 3 boyutlu düzgün nano süngerimsi yapı oluşturmuştur. Düzgün nano gözenekli yapısı ve alaşım etkisi dikkate alındığında sentezlenen nano gözenekli PdCu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve glukozun tayinine yönelik dikkate değer bir elektrokimyasal performans göstermiştir. Nano gözenekli Pd ve ticari Pd/C katalizörleri ile karşılaştırıldığında nano gözenekli PdCu alaşımı  $\text{H}_2\text{O}_2$  için yüksek duyarlılık, geniş doğrusal aralık (0.1-2.0 mM), düşük LOD (2.1  $\mu\text{M}$ ) ve uzun süreli kararlılık göstermiştir. Buna ek olarak nano gözenekli PdCu glukoz için geniş doğrusal tayin aralığı (1-30 mM) ve düşük LOD değeri (1.9  $\mu\text{M}$ ) göstermiştir. Nano gözenekli PdCu askorbik asit, lirik asit dikkate değer bir elektrokimyasal cevap vermeyerek glukoz ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  için iyi bir seçicilik göstermiştir. (Yang ve ark., 2017)

Bir başka çalışmada bakır sülfür (CuS) ve Ca-montmorilonit ( $\text{Ca}^{+2}$ -MMT) bileşenlerine dayalı yeni bir nanokompozit (CuS-MMT) elde edilmiştir. Elde edilen bu nanokompozit TEM, yüksek çözünürlüklü TEM, XRD ve enerji-dispersif x ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak karakterize edilmiştir. CuS-MMT nanokompozitin peroksidaz substratlarına karşı belirli peroksidaz benzeri aktiviteye sahip olması ilk kez bu çalışmada gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2017).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Silika jel ( $\text{SiO}_2$ , 240-400 mesh), etanol, susuz etanol, sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) ve potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) Merck AG'den satın alındı. (3-Aminopropil)trioksosilan (APTES), dopamin hidroklorür (DA), Altın (III) klorür trihidrat ( $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), nafiyon (Nf) çözeltisi (alifatik alkol ve su karışımı içerisinde %5), hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), potasyum klorür (KCl), glukoz (Glu), askorbik asit (AA), ürik asit (UA), asetaminofen (AP), folik asit (FA), toluen, sodyum dihidrojenfosfat dihidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), potasyum hekzasiyanoferrat (II) trihidrat  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , potasyum ferrisiyanür  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , aseton, sodyum hidroksit (NaOH), HCl, nitrik asit, alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Histidin (His), Sigma-Aldiric chemical comp.'dan temin edildi. 4 numaralı süzgeç kâğıtları kullanıldı. Camsı karbon çalışma elektrotu (GCE), Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrotu ve platin tel karşı elektrot BASİ comp.' dan alındı.

Elektrokimyasal çalışmalar için FRA 32M içeren Autolab PGSTAT128N potansiyostat/galvanostat cihazı kullanıldı. Çeşitli pH tampon çözeltileri elde etmek için Inolap WTW series pH 720 pH metresi kullanıldı. Shimadzu AUW220D marka hassas terazi kimyasal maddelerin tartımı için kullanıldı. Manyetik karıştırıcı olarak Velp Scientifica marka cihaz kullanıldı. Numunelerin homojen olarak karışmasını sağlamak için VWR USC300TH marka ultrasonik banyo cihazı kullanıldı. Hassas sıvı ölçümler için Eppendorf marka otomatik pipetler kullanıldı. Numunelerin vakumlandırılmış ortamda kurutulması için Selecta marka vakum etüvü kullanıldı. X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapıldı. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) analizi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapıldı.

***Çeşitli pH değerlerine sahip 0.1 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  çözeltisinin hazırlanışı:*** 15.601 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tartılarak yaklaşık 900 ml bidistile suda çözüldü. Daha sonra NaOH kullanılarak pH metre yardımı ile farklı pH değerlerine sahip çözeltiler hazırlandı.

***SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonunun hazırlanışı:*** 5 mg SiO<sub>2</sub>-APTES 1 ml etanole eklenerek ultrasonik banyoda 20 dakika karıştırıldı. Bu şekilde SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonu hazır hale getirilmiş oldu.

***Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonunun hazırlanışı:*** 5 mg Au@SiO<sub>2</sub>-APTES 1 ml etanole eklenerek ultrasonik banyoda 20 dakika karıştırıldı. Bu şekilde Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonu hazır hale getirilmiş oldu.

***% 0.5 Nf çözeltisinin hazırlanışı:*** %5'lik Nf stok çözeltisinden 100 µL alınarak 900 µL etanole eklenerek %0,5'lik Nf çözeltisi hazırlandı.

***20 mM glukoz çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.036 g glukoz bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***20 mM askorbik asit çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0352 g askorbik asit bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***5 mM folik asit çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0221 g folik asit bir miktar saf suya eklenerek NaOH ile çözünmesi sağlandıktan sonra hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***5 mM dopamin çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0096 g dopamin bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***5 mM ürik asit çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0084 g ürik asit bir miktar saf suya eklenerek NaOH ile çözünmesi sağlandıktan sonra hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***5 mM asetaminofen çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0076 g asetaminofen bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***20 mM fruktoz çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.036 g fruktoz bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***20 mM mannoz çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.036 g mannoz bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.

***5 mM histidin çözeltisinin hazırlanışı:*** 0.0078 g histidin bir miktar saf suda çözünerek hacmi 10 mL ye tamamlandı.



## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin sentezlenmesi

SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin sentezlenmeden önce SiO<sub>2</sub> vakum etüvünde 100 °C'da yaklaşık 3 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra 1 g kurutulmuş SiO<sub>2</sub>, 30 mL susuz etanola eklendi ve daha sonra elde edilen bu karışıma da 2.7 mL APTES eklenerek 12 saat boyunca karıştırıldı. Karışım süzülerek sırasıyla etanol (3x20 mL) ve bidistile su (3x20 mL) ile yıkandı. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-APTES, vakum etüvünde 100 °C'da 1 saat boyunca kurutuldu.

### 3.2.2. Au@SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin sentezlenmesi

0.1 g SiO<sub>2</sub>-APTES 5 mL bidistile suya eklendi. Daha sonra bu karışıma 35.29 mg (89.6 µmol) HAuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O eklenerek karışım 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 50 mg (1.34 mmol) NaBH<sub>4</sub> eklenerek indirgenme tamamlanana kadar karışım karıştırıldı. Karışım süzülerek sırasıyla etanol (3x20 mL) ve bidistile su (3x20 mL) ile yıkanarak 150 °C' da vakum etüvünde 1 saat boyunca kurutuldu (Celebi ve ark., 2016).

### 3.2.3. Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotlarının hazırlanması

GCE modifiye edilmeden önce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulamacı ile temizlendi. Daha sonra nitrik asit/bidistile su (1:1), etanol ve bidistile su ile 5 dakıda boyunca ultrasonik banyoda temizlendi. Daha önce hazırlanmış 5 mg/mL Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonundan 10 µL GCE üzerine damlatıldı. Elde edilen Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrodu laboratuvar şartlarında kurumaya bırakıldı. Elektrot kuruduktan sonra % 0.5 Nf çözeltisinden 3 µL, Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotu üzerine damlatılarak Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotu hazırlanmış oldu. Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotu da yukarıda hazırlanan elektrot gibi hazırlandı. Elektrotlar laboratuvar

ortamında kurutulduktan sonra elektrokimyasal çalışmalar için hazır hale gelmiş oldu (Guler ve ark., 2018a; Guler ve ark., 2018b)

### 3.2.4. Elektrokimyasal çalışmalar

Çalışmamızda  $H_2O_2$ 'nin indirgenme potansiyelini belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) kullanıldı. Bu amaçla 0.1 M 5 mL Fosfat Tamponu (PBS) (pH 7.5) içinde - 0.8 V ile + 0.5 V aralığında birkaç defa tarama yapılarak çalışma elektrodu kararlı hale getirildi. Daha sonra farklı derişimlerde  $H_2O_2$  kullanılarak aynı potansiyel aralığında voltamogramlar alındı. Elde edilen bu voltamogramlar ile  $H_2O_2$ 'in indirgenme potansiyeli belirlendi. Daha sonra farklı tarama hızlarında ( $0.04-0.26 \text{ V s}^{-1}$ ) voltamogramlar alınarak akım- ( $\text{V s}^{-1}$ )<sup>1/2</sup> grafiğı çizildi. Modifiye edilen çalışma elektrodun aktif yüzey alanını belirlemek için 0.1 M KCl ve 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  içeren çözelti kullanılarak farklı tarama hızlarında voltamogramlar alındı. Aynı çözelti kullanılarak EIS yöntemiyle çalışma elektrotların yük transfer dirençleri hesaplandı. Çalışma elektrodun  $H_2O_2$  için maksimum indirgenme akımını verdiği pH değerini belirlemek için farklı pH değerine sahip 0.1 M PBS (5.5- 8.5) çözeltisi kullanılarak akım-zaman grafikleri elde edildi. Sinyal/gürültü değerinin en düşük olduğu potansiyeli belirlemek için farklı potansiyelerde (-0.5 ile -0.05 V aralığında) akım-zaman grafikleri elde edildi. Çalışma elektrodun maksimum indirgenme pikini verdiği kompozit miktarını belirlemek için farklı hacimlerde Au@SiO<sub>2</sub>-APTES (5 mg/mL) kullanılarak farklı çalışma elektrotları hazırlandı. Daha sonra akım-zaman grafiğı elde edilerek en iyi cevabı veren kompozit miktarı belirlendi. Çalışmada Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun  $H_2O_2$  için doğrusal tayin aralığını belirlemek için amperometri kullanılarak - 0.15 V potansiyelde akım-zaman grafiğı elde edildi. Bu grafik yardımıyla akım-  $H_2O_2$  derişimi grafiğı çizilerek doğrusal tayin aralığı belirlendi. Ayrıca, çalışma elektrodun tekrarlanabilirliği, tekrar oluşturulabilirliği, ve depolama kararlılığı amperometri kullanılarak değerlendirildi.

### 3.2.5. Gerçek örnek analizi

Çalışmamızda elde edilen Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörün güvenilirliğini ve uygulanabilirliğini test etmek için ticari olarak kullanılan iki farklı kontakt lens

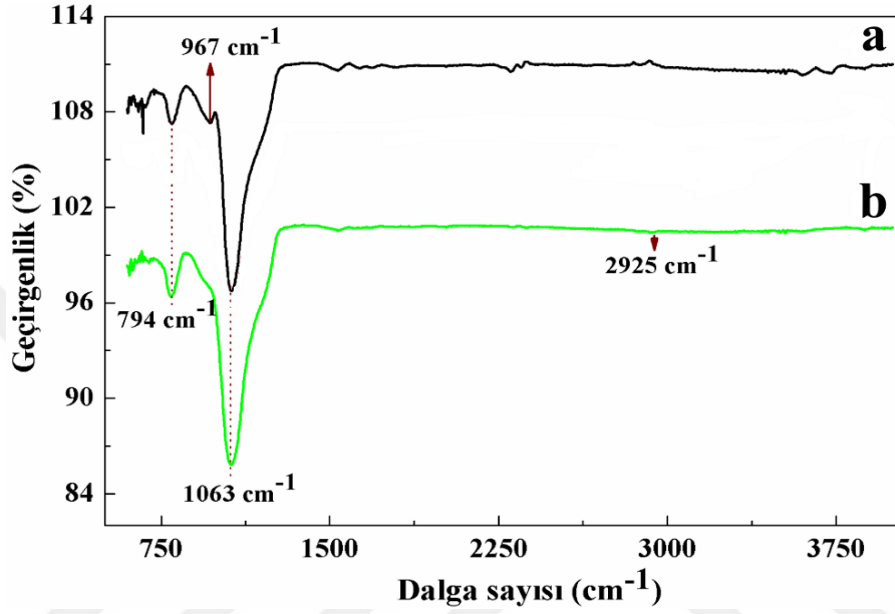
temizleme solüsyonu (%3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanıldı. Deneysel çalışmalarda standart ekleme metodu kullanılarak farklı derişimde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları belirlendi. Bu amaçla öncelikle titrasyon yöntemi kullanılarak kontakt lens çözeltilerindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri belirlendi. Daha sonra bu stok çözeltilerden 40'ar µL alınarak bidistile suyla 20 ml'ye seyreltildi. Elde edilen son çözeltiden 100 µL alınarak 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponu içeren elektrokimyasal hücreye eklendi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin amperometrik akım cevabı alındı. A markası için 6, B markası için 7 ölçüm alındı. Daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları hesaplandı.



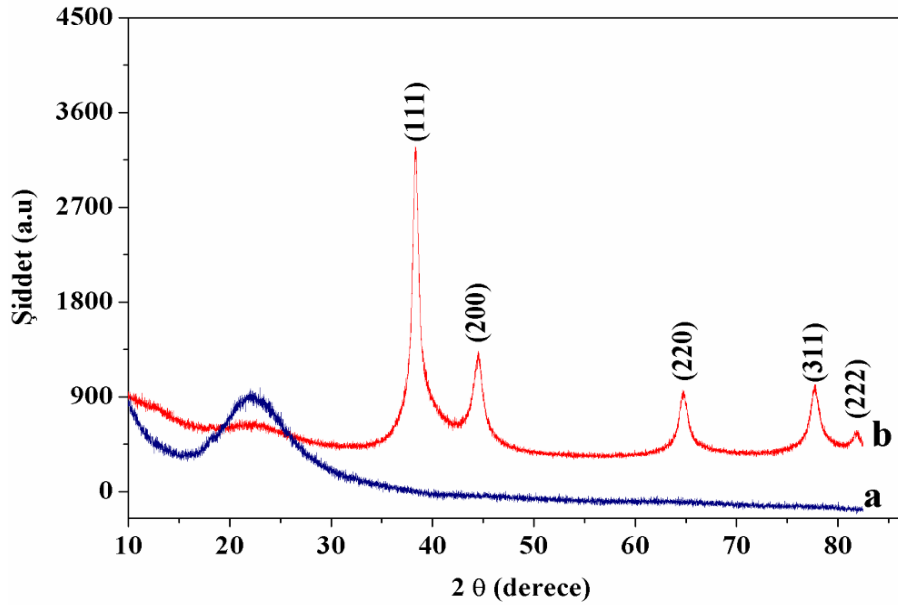


## 4. BULGULAR

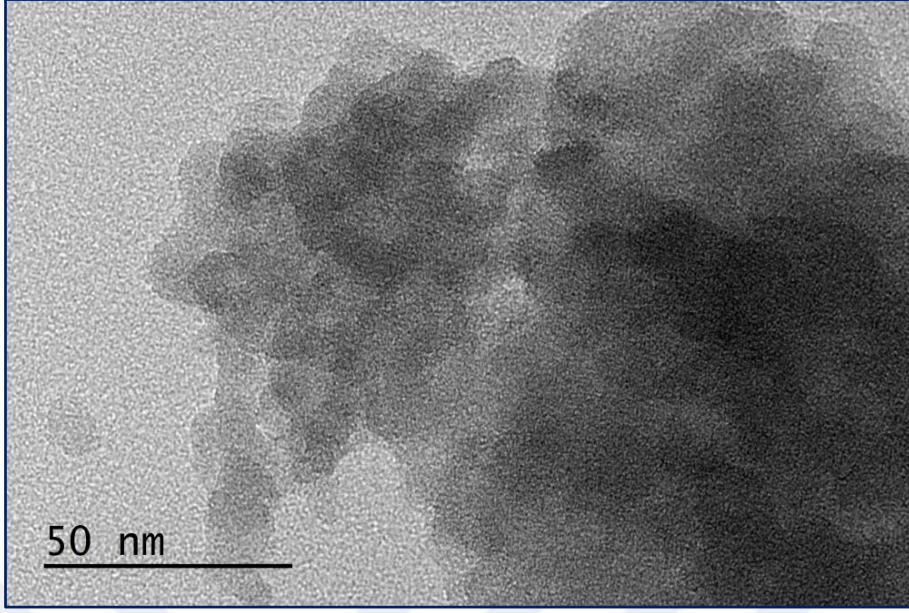
### 4.1. Sentezlenen SiO<sub>2</sub>-APTES ve Au@ SiO<sub>2</sub>-APTES Malzemelerin Yapı Tayini ve Yüzey Karakterizasyonu



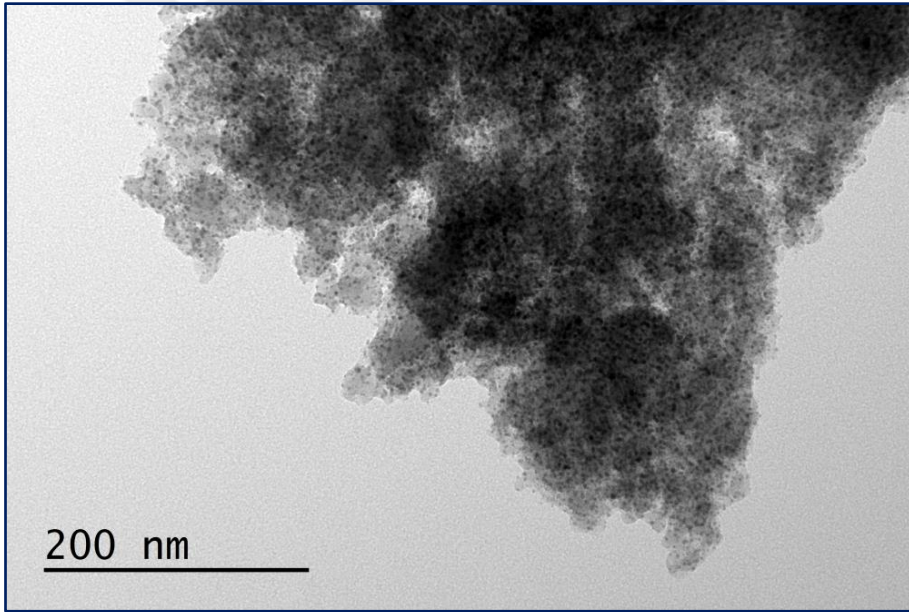
Şekil 4.1. SiO<sub>2</sub> (a) ve SiO<sub>2</sub>-APTES (b) kompozitlerine ait FTIR spektrumları.



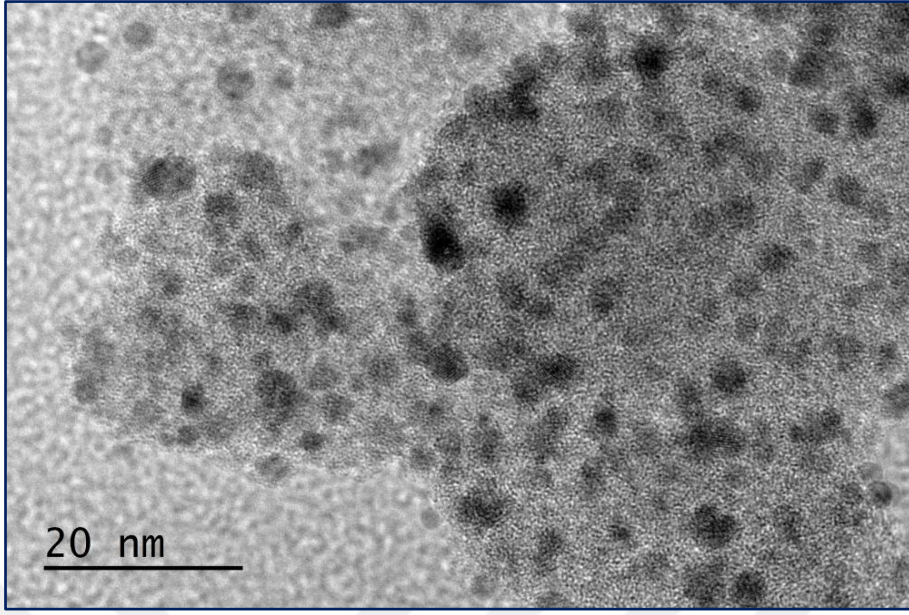
Şekil 4.2. SiO<sub>2</sub>-APTES (a) ve Au@SiO<sub>2</sub>-APTES (b) kompozitlerine ait P-XRD spektrumları.



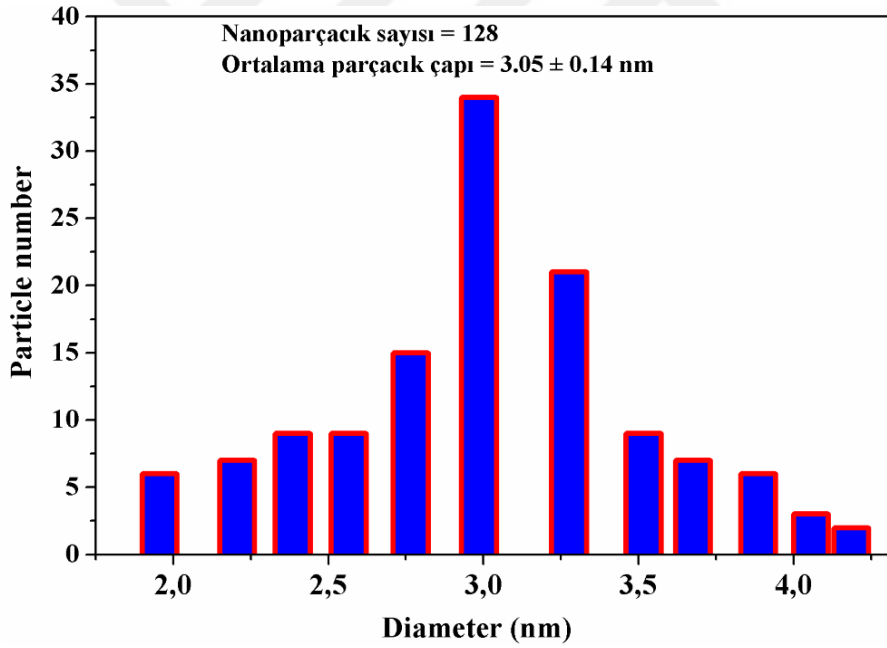
Şekil 4.3. SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin TEM görüntüsü.



Şekil 4.4. Au@SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin TEM görüntüsü.

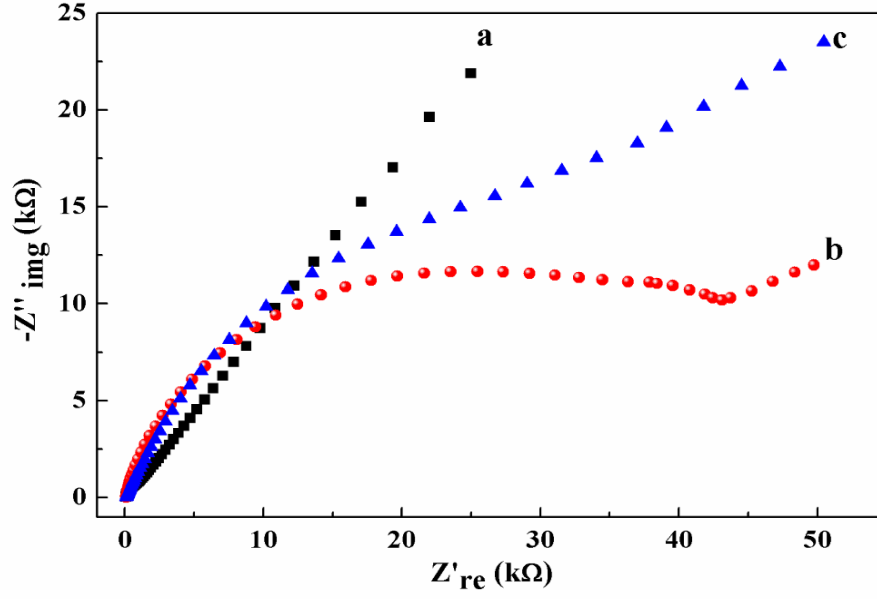


Şekil 4.5. Au@SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin TEM görüntüsü.

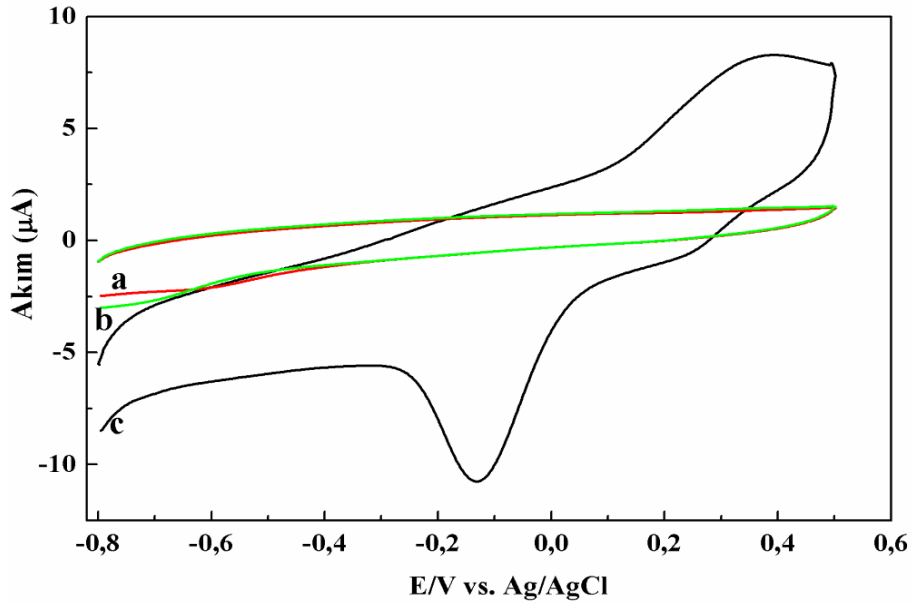


Şekil 4.6. Au nanoparçacıkların boyut histogramı.

#### 4.2. SiO<sub>2</sub>-APTES ve Au@SiO<sub>2</sub>-APTES Malzemelerin Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi

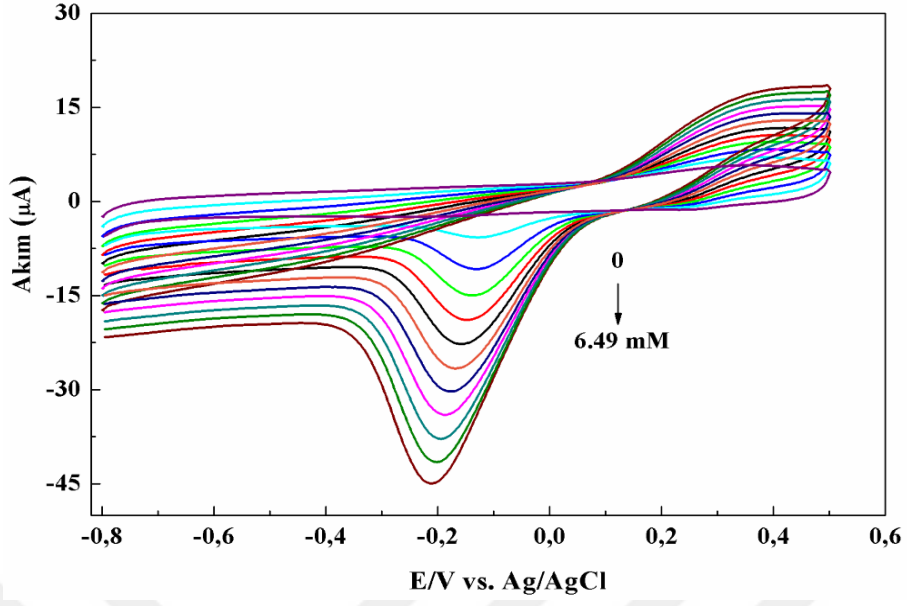


Şekil 4.7. GCE (a), Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (c) elektrotların 5 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltideki Nyquist grafikleri. Frekans aralığı: 0.01 Hz-100 kHz. Uygulanan potansiyel: 0.2 V.

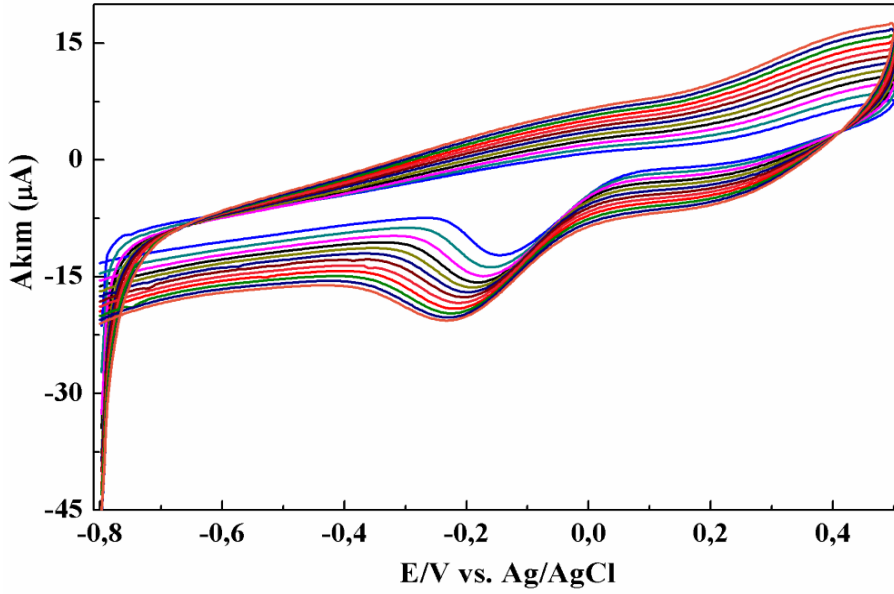


Şekil 4.8. GCE (a), Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (c) elektrotların 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub> ile doygun 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponunda elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

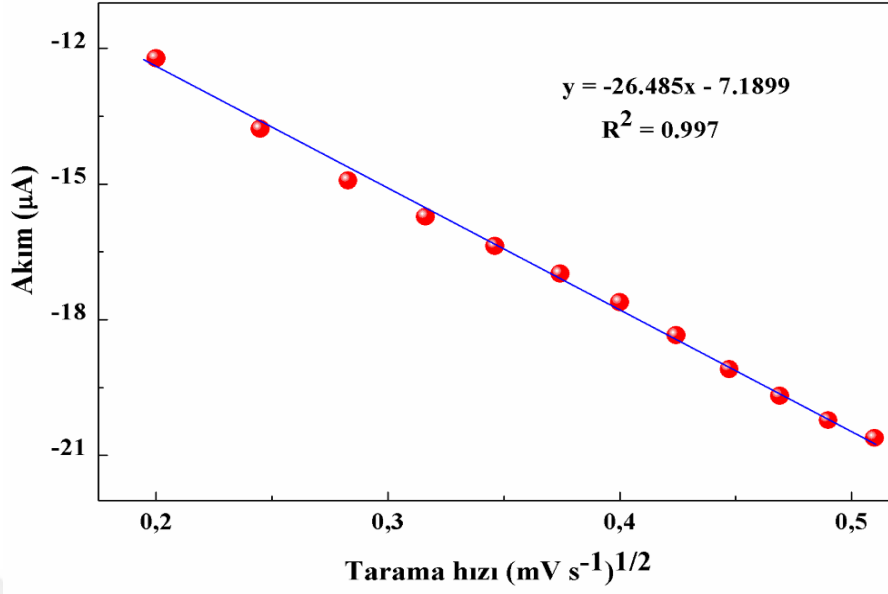




Şekil 4.9. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotun farklı derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-6.49 mM) içeren N<sub>2</sub> ile doyun 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponunda elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

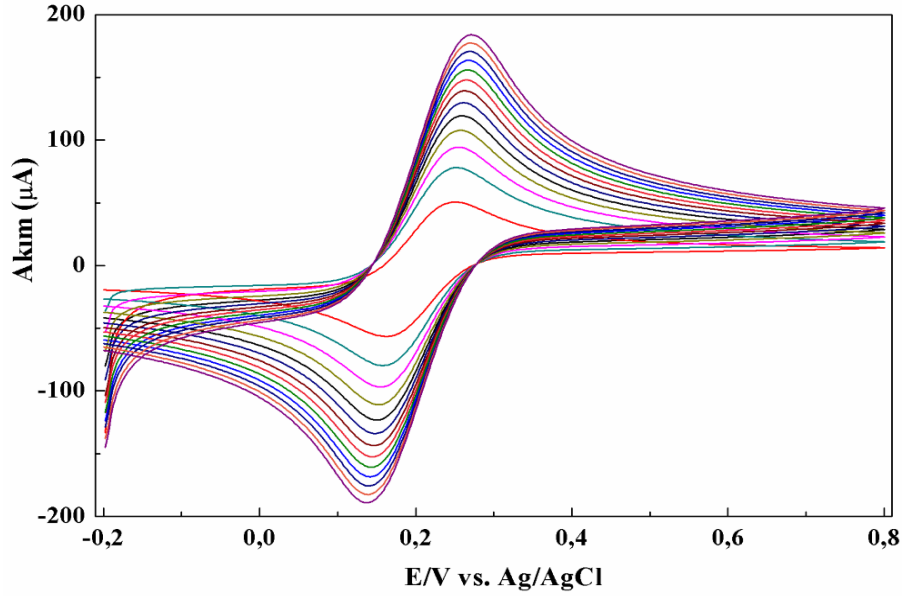


Şekil 4.10. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotun 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub> ile doyun 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponundaki farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

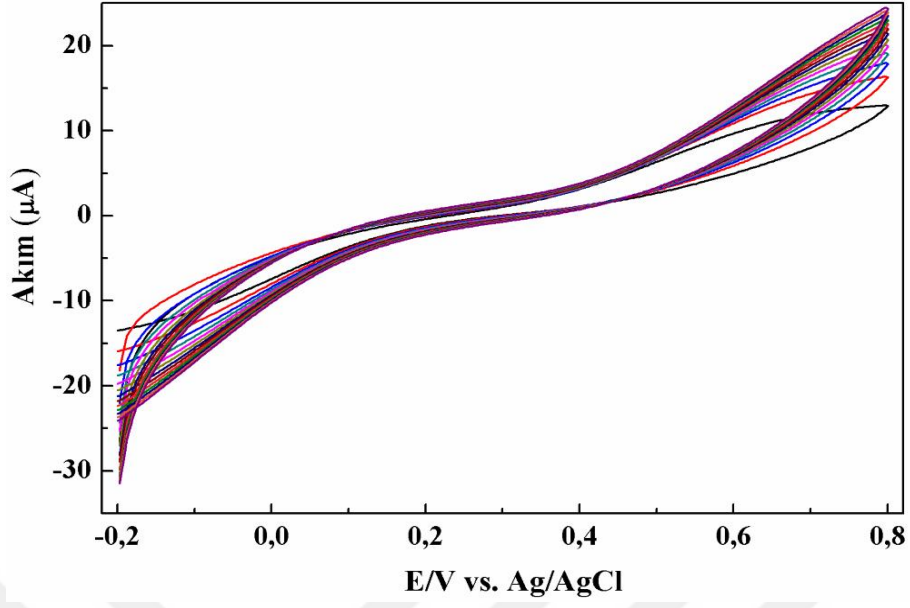


Şekil 4.11. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenme pik akımının tarama hızının kareköküne karşı doğrusal grafiği.

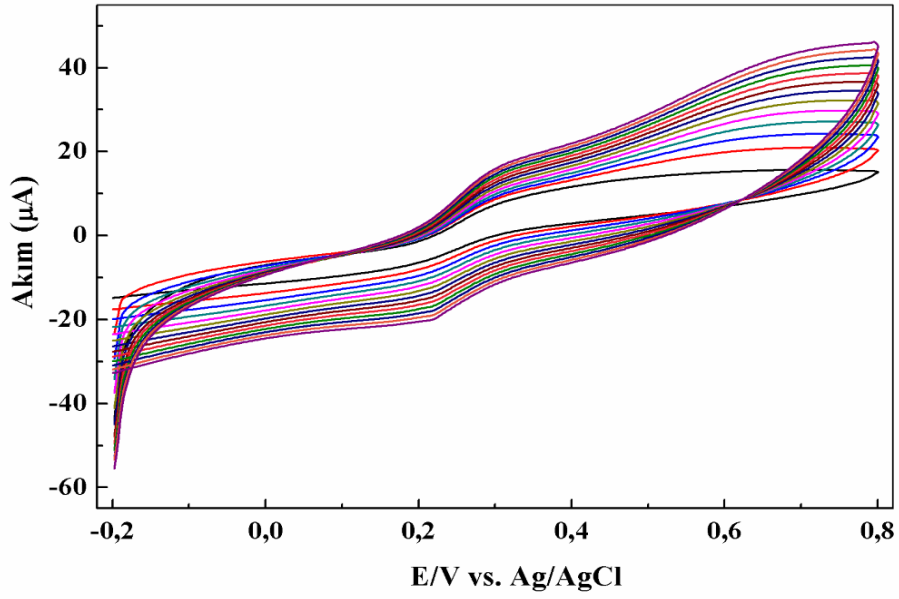
#### 4.3. Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE Çalışma Elektrotların Aktif Yüzey Alanlarının Belirlenmesi



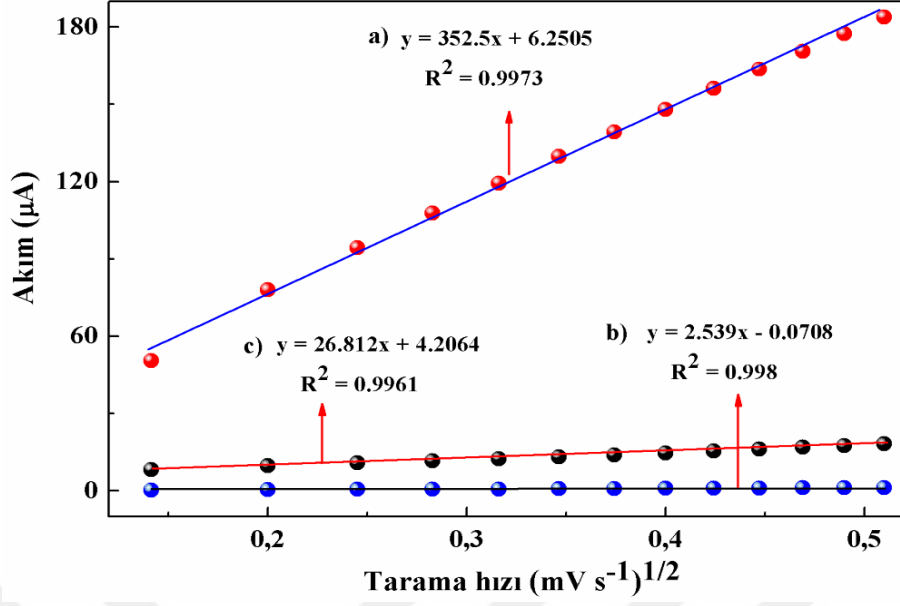
Şekil 4.12. GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.13. Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

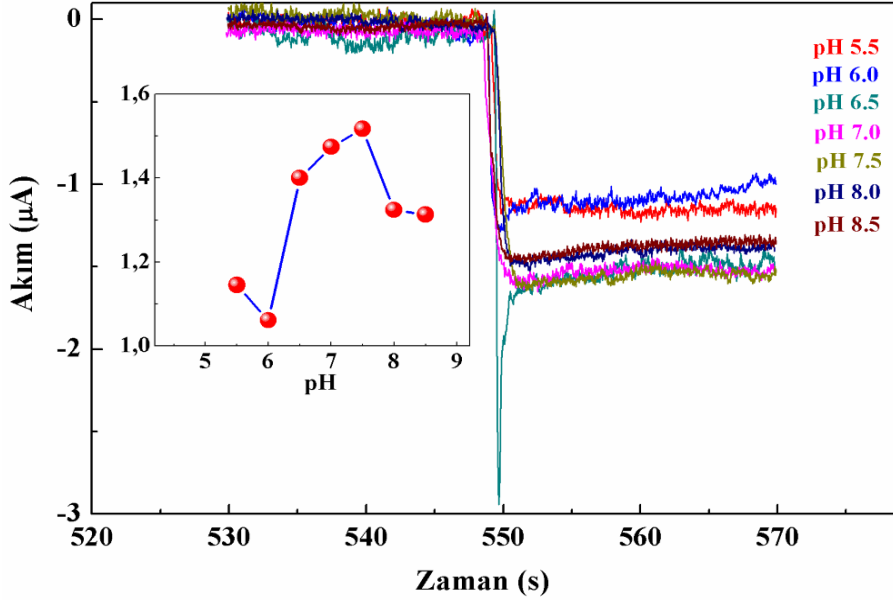


Şekil 4.14. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotun 5 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (1:1) ve 0.1 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında (0.04-0.26 V/s) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

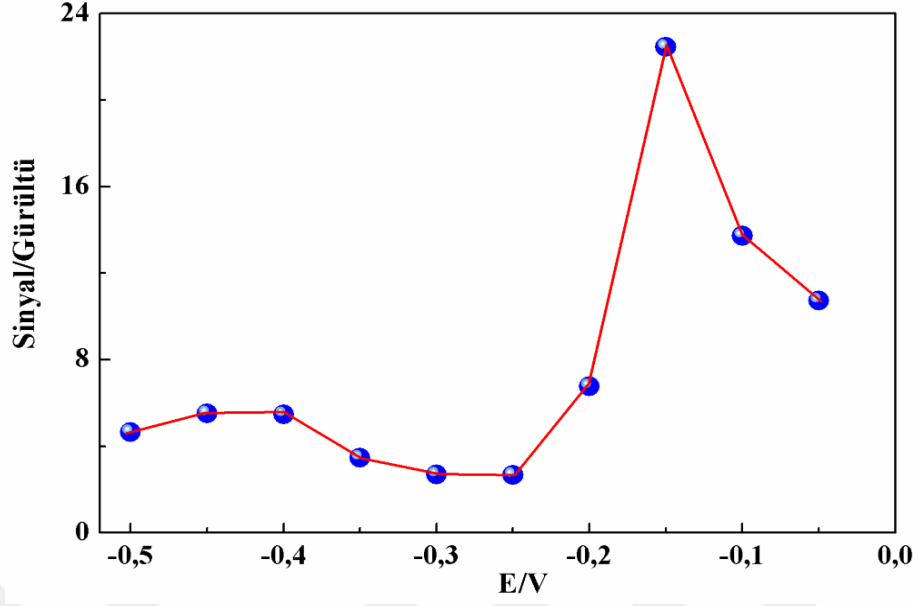


Şekil 4.15. GCE (a), Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (b) ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (c) elektrotları kullanılarak 5 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (1:1) probun yükseltgenme pik akımının tarama hızının kare köküne karşı doğrusal grafiği.

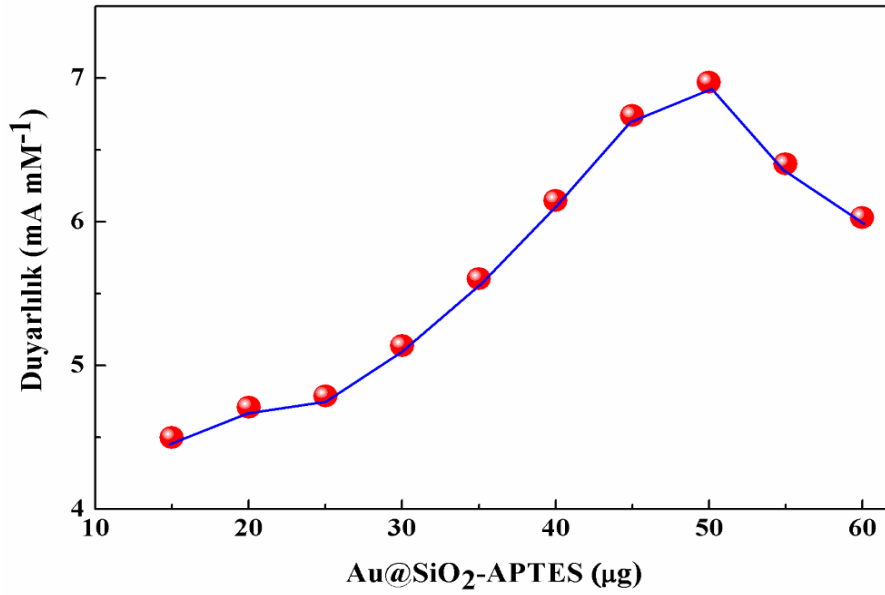
#### 4.4. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE Çalışma Elektrotun Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi



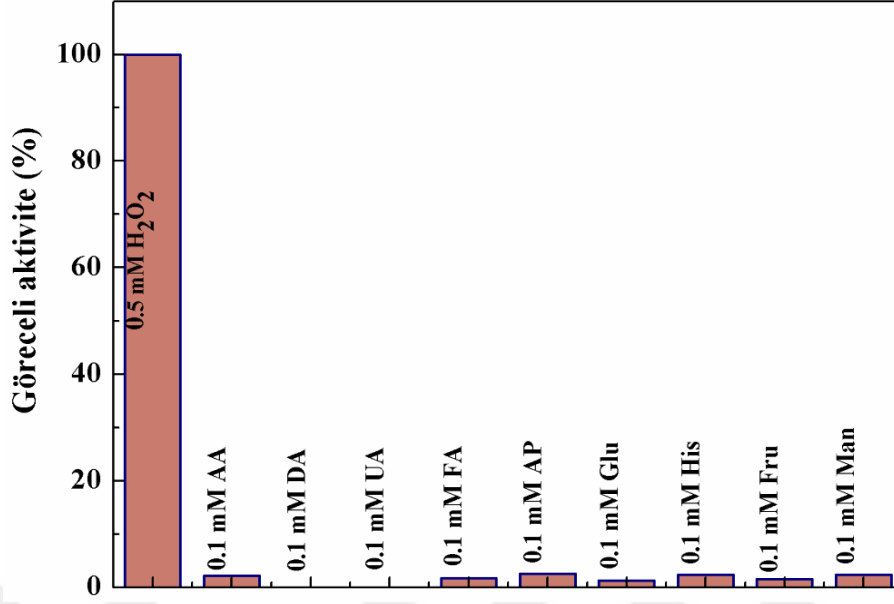
Şekil 4.16. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun farklı pH değerlerine sahip PBS tamponundaki akım-zaman grafiği. İçteki grafik: akım ( $\mu\text{A}$ )-pH grafiği.



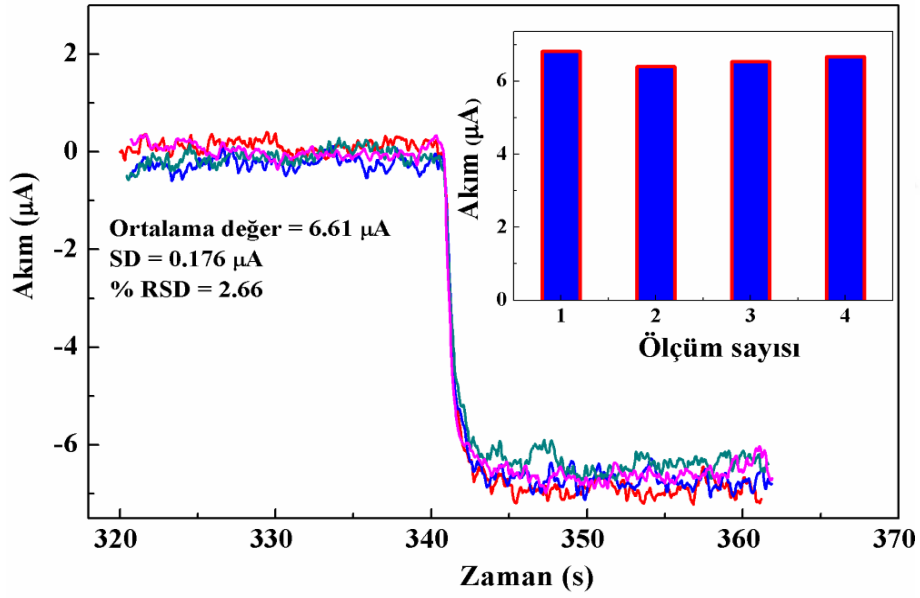
Şekil 4.17. Amperometrik yöntem kullanılarak farklı potansiyel değerlerinde (-0.5, -0.45, -0.40, -0.35, -0.30, -0.25, -0.20, -0.15, -0.10, -0.05 V) elde edilen sinyal/gürültü değerleri.



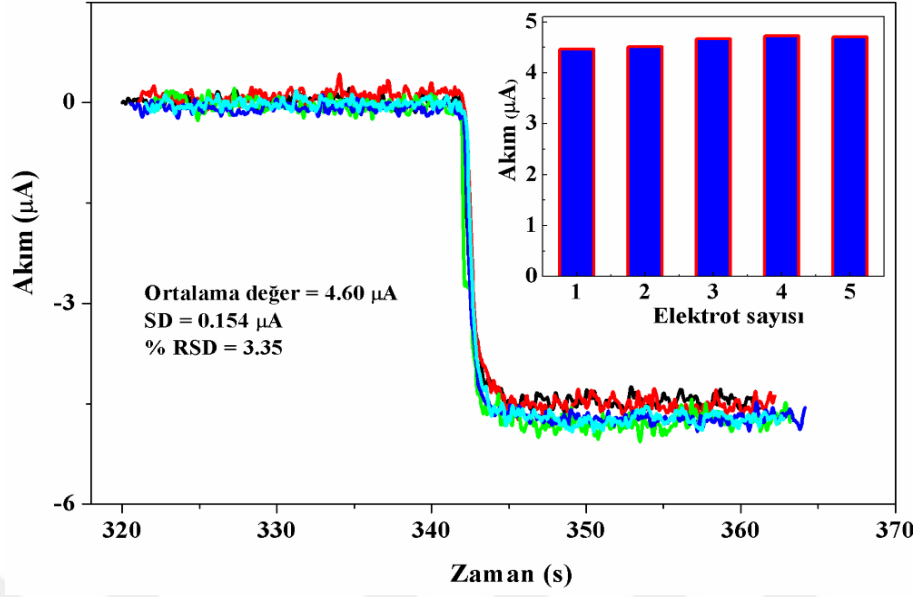
Şekil 4.18. Au@SiO<sub>2</sub>-APTES miktarının Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun duyarlılığına etkisi.



Şekil 4.19. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun seçicilik grafiği.

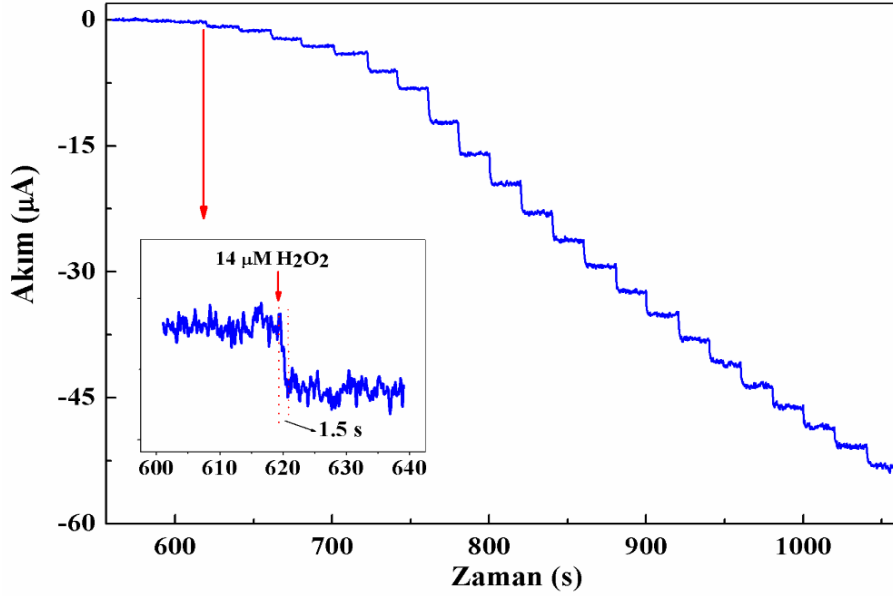


Şekil 4.20. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun tekrarlanabilirliği. İtçteki grafik: akım ( $\mu$ A)-ölçüm sayısı grafiği.

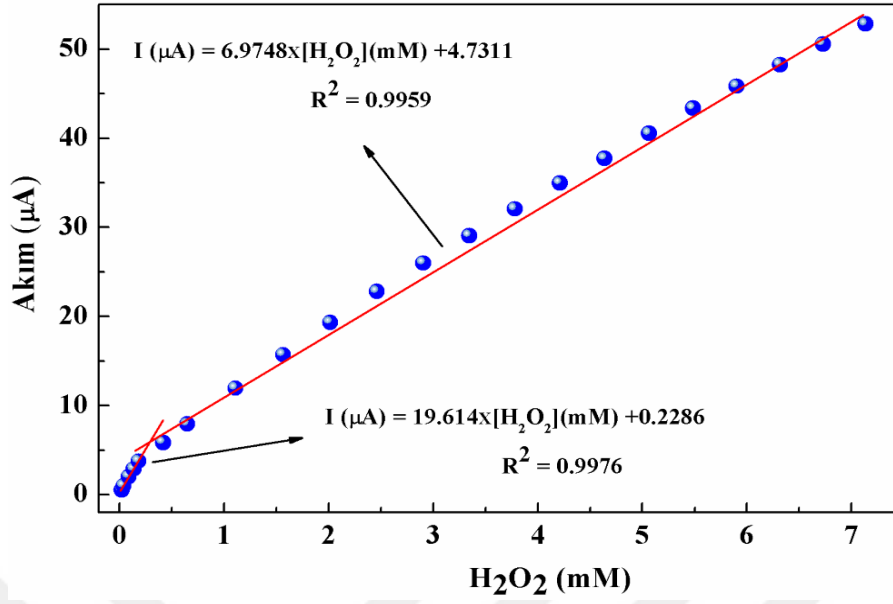


Şekil 4.21. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun tekrar oluşturulabilirliği. İçteki grafik: akım ( $\mu\text{A}$ )-elektrot sayısı grafiği.

#### 4.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Amperometrik Yöntemle Tayin Edilmesi



Şekil 4.22. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun amperometrik grafiği. İçteki grafik: 14  $\mu\text{M}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için elde edilen akım ( $\mu\text{A}$ )-zaman (s) grafiği.



Şekil 4.23. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodu kullanılarak elde edilen akım (μA)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) derişimi grafiği.

Çizelge 4.1. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörün bazı performans faktörlerinin daha önce yapılmış H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörlerin performans faktörleri ile karşılaştırılması.

Çalışma elektrotları	Duyarlılık (μA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Doğrusal aralık (mM)	LOD (μM)	Kay.
Au-Pt NW microelectrode	129.2	0.02–8.38		(Zhou ve ark., 2012)
Au-Pd/MoS <sub>2</sub> /GCE	184.9	0.0008–10	1.50.39	(Li ve Du, 2017)
SiO <sub>2</sub> /APTMS/AuPt	46.7	0.005–72	2.6	(Liu ve ark., 2018)
Pt-Au/TiOx NT array	-	0.01–0.08	10	(Kang ve ark., 2008)
AuNPs/ZnO-NTs	1336.7	0.001–3	0.1	(Chen ve ark., 2018)
AuNPs/CNTs/SPAN	499.82	0.005–0.225	0.4	(Chen ve ark., 2014)
Ag-Au/Cu <sub>2</sub> O nanocubes	152.29	0.225–8.825		
	4.16	0–1.4	1.3	(Li ve ark., 2017)
Nf/Au@SiO <sub>2</sub> - APTES/GCE	2514.6	0.014–0.18	4.25	Çalışmamız
	894.2	0.18–7.15		



#### 4.6. Kontakt Lens Çözeltilerindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE Sensörü Kullanılarak Tayin Edilmesi

Çizelge 4.2. Kontakt lens çözeltilerindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörü ile tayin edilmesi ve titrasyon yöntemi ile elde edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarlarıyla karşılaştırılması.

Örnek	Titrasyon yöntemi ile belirlenen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Eklene H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μM)	Nf/Au@SiO <sub>2</sub> -APTES/GCE sensörü kullanılarak belirlenen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μM)	SD	%RSD
A Markası (%3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.1388	44.7	44.3	0.062	3.05
B Markası (%3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.0200	40.0	38.9	0.051	4.27



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada sentezlenen SiO<sub>2</sub>-APTES ve Au@SiO<sub>2</sub>-APTES malzemelerin yapısı FTIR ve XRD kullanılarak tayin edildi. Şekil 4.1. SiO<sub>2</sub> (a) ve SiO<sub>2</sub>-APTES (b) malzemelerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 794, 1063 ve 2925 cm<sup>-1</sup> dalga boylarındaki pikler sırasıyla Si-O yapısının simetrik titreşim bandını, Si-O-Si yapısının asimetrik titreşim bandını ve -CH<sub>2</sub> grubun bandını göstermektedir. 967 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda gelen pik SiO<sub>2</sub> malzemesinde daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum APTES bileşiğinin etoksi gruplarıyla SiO<sub>2</sub>'nin Si-OH grupları arasındaki kimyasal reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Çünkü APTES SiO<sub>2</sub> ye bağlandığı zaman SiO<sub>2</sub>'nin yapısındaki Si-OH gruplarında azalma meydana gelecektir. Buda SiO<sub>2</sub>-APTES malzemesinde bulunan Si-OH gruplarının vermiş olduğu pik şiddetinde azalmaya neden olacaktır.

SiO<sub>2</sub>-APTES üzerindeki Au nanoparçacıkların kristal yapısı XRD kullanılarak belirlendi. Şekil 4.2. SiO<sub>2</sub>-APTES (Şekil 4.1a) ve Au@SiO<sub>2</sub>-APTES (Şekil 4.1b) malzemelerine ait PXRD spektrumlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 10-83° aralığında beş tane difraksiyon piki oluşmuştur. Bu pikler 38.28°, 44.55°, 64.67°, 77.73° ve 81.80° değerlerine sahip olup sırasıyla yüzey merkezli kübik (FCC) Au nanoparçacıkları (111), (200), (220), (311) ve (222) olarak işaretlenmiştir. Elde edilen bu Au'nun FCC yapıları Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA (JCPDS no. 00-004-0784) verileri ile uyumakta olup nanoparçacıkların saf kristal Au nanoparçacıklarına ait olduğu gösterilmektedir.

SiO<sub>2</sub>-APTES ve Au@SiO<sub>2</sub>-APTES malzemelerin yüzey morfolojisini değerlendirmek için TEM kullanıldı. Şekil 4.3. SiO<sub>2</sub>-APTES malzemesinin TEM görüntüsünü vermektedir. Şekil 4.4. ve Şekil 4.5. Au@SiO<sub>2</sub>-APTES'in TEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekillerde görüldüğü gibi Au nanoparçacıkların SiO<sub>2</sub>-APTES üzerine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu durum fonksiyonel silika jelin, Au nanoparçacıkların homojen olarak dağılması ve NH<sub>2</sub> grupları ile Au nanoparçacıkları arasındaki güçlü etkileşim için uygun bir yüzey olduğunu göstermektedir. Ayrıca fonksiyonel silika jelin Au nanoparçacıkların yüzeyde yığılmasını engellemiştir. Destek üzerine dağılmış Au nanoparçacıkların çaplarının 2.00

ile 4.23 nm arasında ve ortalama parçacık çapının ise  $3.05 \pm 0.14$  nm olduğu görüldü. (Şekil 4.6.)

Çalışmanın bu bölümünde yalın GCE, Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için EIS ve CV metotları kullanıldı. EIS'nin modifiye elektrotların elektrokimyasal özelliklerini anlamak için etkili bir metod olduğu bilinmektedir. EIS, çalışma elektrotlarının modifiye etmek için kullanılan malzemelerin elektron transfer proseslerini anlamada kullanılmaktadır. EIS eğrisi yarım daire ve doğrusal olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Eğrinin yarım daire içeren kısmı yüksek frekanslarda elektron transferi sınırlayan prosesi içermektedir ve yarım dairenin çapı elektron transfer direncine (Rct) eşittir. Rct elektrot ara yüzeyinde elektron transfer prosesini kontrol eder. EIS grafiğinin doğrusal kısmı düşük frekanslarda difüzyon prosesine aittir (Nia ve ark., 2017). Şekil 4.7. GCE, Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotların Nyquist diyagramlarını göstermektedir. Şekle bakıldığında Rct değerlerinin GCE (1.45 kΩ) (Şekil 4.7a.) < Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (34 kΩ) (Şekil 4.7c.) < Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (41 kΩ) (Şekil 4.7b.) şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu durum fonksiyonel silika jel ile karşılaştırıldığında Au nanoparçacıkların malzemenin iletkenliğini arttırdığı açıkça görülmektedir. Ayrıca Nf çalışma elektrotların iletkenliğini düşürmektedir. Dolayısıyla burada GCE'nin iletkenliği diğer çalışma elektrotlarına göre yüksek olduğu görülmektedir. Nf burada çalışma elektrotların kararlılığını ve seçiciliğini arttırmak için kullanılmıştır.

CV, modifiye elektrotların indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarını değerlendirmek için yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Şekil 4.8. 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.1 M PBS (pH 7.5) çözeltisinin -0.8 - +0.5 V potansiyel aralığında çalışma elektrotların dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi GCE (Şekil 4.8a.) ve Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (Şekil 4.8b.) ile karşılaştırıldığında Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE (Şekil 4.8c.) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenme için en yüksek pik akımını -0.13 V potansiyelde verdiği görülmektedir. Bu durum Au@SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin daha iyi bir elektron transfer hızına ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin indirgenmesi için tatmin edici elektro katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin çalışma elektrotu üzerindeki elektrokimyasal indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir (Zhou ve ark., 2012).



Reaksiyon (1)'de oluşan OH<sub>ad</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin indirgenmesinde reaksiyon hızını kontrol eden kilit adımdır. Au nanoparçacıkların yüzeyi OH<sup>-</sup>'in adsorpsiyonu için aktif bölgeler sağlamaktadır. Şekil 4.9. farklı derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-6.49 mM) içeren N<sub>2</sub> ile doygun 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponunda Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrodun elektroaktif yüzeyinde meydana gelen dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE üzerinde gerçekleşen indirgenme pik akımı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışıyla doğrusal olarak artmaktadır. Maksimum katodik pik akımı 0.05 V s<sup>-1</sup> tarama hızında daha çok negatif potansiyele (-0.13 ile -0.21 V) kaydığı görülmektedir. Buda Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi için mükemmel bir elektrokatalitik cevap olduğunu göstermektedir. Şekil 4.10. 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.1 M PBS (pH 7.5) tamponundaki Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörün CV cevabı üzerine farklı tarama hızlarının (0.04-0.26 V s<sup>-1</sup>) etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızının artışıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin indirgenme pik akımının arttığı görülmektedir. Ayrıca tarama hızının artışıyla katodik pik akımı daha çok negatif potansiyele kaymaktadır. Şekil 4.11.'de katodik pik akımının tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bu durum tipik bir difüzyon kontrollü elektrot prosesi olduğunu göstermektedir (Jia ve ark., 2014)

Çalışmamızda, GCE, Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotların elektroaktif yüzey alanlarını belirlemek için Randles-Sevcik eşitliği kullanıldı.

$$I_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD_o^{1/2}C_o\nu^{1/2} \quad (4)$$

Eşitlik (4)'de  $n$ : redoks prosesine katılan elektron sayısı,  $I_p$  (Amper): pik akımı,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ): elektrodun aktif yüzey alanı,  $D_o$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ):  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  probun difüzyon sabiti,  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ ): tarama hızı,  $C_o$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ):  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  probun derişimi.  $D_o$  değeri 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  için 25 °C'da  $6.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dir (Lu ve ark.,2008; Konopka ve McDuffie, 1970). Yaptığımız çalışmada her bir çalışma elektrodu için 0.04 ile 0.26 V  $\text{s}^{-1}$  aralığında farklı tarama hızları kullanılarak dönüşümlü voltamogramlar alındı. Şekil 4.12., Şekil 4.13. ve Şekil 4.14. sırasıyla GCE, Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrotların farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Hesaplanan aktif yüzey alanları GCE için  $0.102 \text{ cm}^2$  (Şekil 4.15a.), Nf/SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE için  $0.00074 \text{ cm}^2$  (Şekil 4.15b.) ve Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE için  $0.0078 \text{ cm}^2$  (Şekil 4.15c.) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Au nanoparçacıkları SiO<sub>2</sub>-APTES'e göre aktif yüzey alanını 10.54 kat arttırmıştır. Çalışmamızda Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye olan elektrokatalitik cevabını optimize etmek için nanoparçacığın derişimi, pH ve uygulanan potansiyel gibi sersörün cevabını etkileyen faktörler araştırıldı. Sensörün optimum cevap verdiği pH değerini belirlemek için amperometrik metot kullanılarak farklı pH (5.5-8.5) değerlerine sahip 0.1 M fosfat tamponu kullanıldı. Şekil 4.16. da görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin maksimum indirgenme pik akımı pH 7.5 de görüldü. Bundan dolayı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini için pH 7.5 olan 0.1 M PBS kullanıldı. Sensörün duyarlılığı ve özellikle seçiciliği uygulanan potansiyel tarafından etkilendiği çok iyi bilinmektedir. Bu amaçla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini için en yüksek sinyal/gürültü oranını elde etmek için N<sub>2</sub> ile doymun 0.1 M PBS tamponu (pH 7.5) içinde farklı voltajlar kullanılarak sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye olan cevapları elde edildi. (-0.03 ile -0.5 V) Şekil 4.17. de görüldüğü gibi en yüksek sinyal/gürültü oranı -0.15 V da elde edildi. Bundan dolayı sonraki amperometrik çalışmalarımızda uygulanan potansiyel olarak -0.15 V kullanıldı.

Sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenme cevabı üzerine Au@SiO<sub>2</sub>-APTES kompozitin etkisini araştırmak için farklı hacimlerde 5 mg/ml Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonu GCE üzerine damlatıldı. Bu şekilde çeşitli modifiye elektrotlar hazırlandı. Şekil 4.18. de görüldüğü gibi Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonun hacmi 3  $\mu\text{L}$ 'den 10  $\mu\text{L}$ 'ye arttırıldığında sensörün elektrokimyasal cevabı hızlı bir şekilde artmıştır. Ancak dispersiyonun hacmi 11  $\mu\text{L}$ 'den 12  $\mu\text{L}$ 'ye arttırıldığında sensörün

cevabında azalma gözlenmiştir. Bu amaçla 5mg/mL Au@SiO<sub>2</sub>-APTES dispersiyonundan sonraki çalışmalar için 10 µL kullanıldı.

Elektrokimyasal çalışmalarda sensör veya biyosensörün analit cevabını etkileyebilecek en önemli faktörlerden biride hiç şüphesiz seçiciliktir. Çalışılan analitin elektrokimyasal olarak cevap verdiği potansiyelde başka bileşiklerde cevap verebilir. Buda analizi yapılmak istenen maddenin indirgenme veya yükseltgenme pikinde artmaya veya azalmaya neden olur. Dolayısıyla seçilen kompozitin tayini yapılmak istenen maddeye karşı son derece seçici olmalı. Çalışmamızda elektrokimyasal olarak aktif olan glukoz (Glu), askorbik asit (AA), dopamin (DA), ürik asit (UA), folik asit (FA), histidin (His), fruktoz (Fru) ve mannoz (Man) kullanıldı. Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörü 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye olan cevabı üzerine yukarıdaki bileşiklerin girişim etkileri araştırıldı. Şekil 4.19. 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve yukarda bahsi geçen her bir bileşiğin 0.1 mM derişimleri için sensörün göreceli aktivitelerini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre oluşturulan Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE sensörü, bu bileşiklere dikkate değer bir cevap vermediğini göstermektedir. Buda sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini için tatmin edici bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Sensörün tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için 0.1 M PBS (pH 7.5) içerisinde 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin aynı modifiye elektrot kullanılarak amperometrik akım cevabı elde edildi (Şekil 4.20) İndirgenme pik akımı değerlerin göreceli standart sapması (RSD) %2.66 olduğu belirlendi. Bu durum sensörün, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi için iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmamızın bu bölümünde sensörün tekrar oluşturulabilirliğini değerlendirmek için 5 farklı Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE elektrotları hazırlandı ve 0.4 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren 0.1 M PBS (pH 7.5) içerisinde amperometrik cevaplar elde edildi. Şekil 4.21' de görüldüğü gibi sensör için elde edilen RSD değeri %3.35 olarak belirlenmiştir. Ayrıca sensörün depolama kararlılığını değerlendirmek için 30 gün boyunca her gün bir ölçüm alındı. 30. günde sensörün hala %87.4 lük bir aktivite gösterdiği görüldü. Bu durum sensörün iyi bir depolama kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, belirlenen optimum koşullarda Nf/Au@SiO<sub>2</sub>-APTES/GCE çalışma elektrodu kullanılarak amperometrik olarak tayin edildi. Şekil 4.22.'de görüldüğü üzere sensörün amperometrik cevabı, döner disk elektrot kullanılarak N<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.1 M PBS (pH 7.5) içerisine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin eklenmesiyle -0.15 V'da iki tane doğrusal aralık

göstermiştir. İlk doğrusal aralık 14 ile 180  $\mu\text{M}$  arasında olup duyarlılığı  $2514.6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. İkinci doğrusal aralık 0.18 ile 7.15  $\text{mM}$  arasında olup duyarlılığı  $894.2 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  olarak belirlenmiştir. Sensörün gözlenebilme sınırı (LOD) sinyal/gürültü oranının 3'e eşit ( $3 \times \text{standart sapma/eğim}$ ) olduğu kural dikkate alınarak  $4.25 \mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Doğrusal aralıklar için elde edilen eşitlikler  $I (\mu\text{A}) = 19.614c (\text{mM}) + 0.2286$  ( $R^2 = 0.9976$ ) ve  $I (\mu\text{A}) = 6.9748c (\text{mM}) + 4.7311$  ( $R^2 = 0.9959$ ) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.23.). Sensörün akım cevabı,  $\text{H}_2\text{O}_2$  tampona eklendikten sonra kararlı hal akım değerinin %95'ine 1.5 saniyeden daha az bir sürede ulaşıldığı görüldü. Elde edilen sonuca göre  $\text{Nf/Au@SiO}_2\text{-APTES/GCE}$  sensörü  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye hızlı ve duyarlı bir şekilde cevap verdiği görülmektedir. Laboratuvarımızda elde edilen  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensörü daha önceki çalışmalarla karşılaştırıldı (Çizelge 4.1.). Çizelgeye göre elde edilen sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye son derece yüksek duyarlılık gösterdiği görülmektedir. Ayrıca diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında çalışmamız elde edilen sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$  tayini için geniş bir tayin aralığı göstermiştir.

Çalışmamızda gerçek örnek olarak iki farklı kontakt lens temizleme solüsyonu kullanıldı. Bu örneklerdeki  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi hem titrasyon yöntemiyle ve hem de  $\text{Nf/Au@SiO}_2\text{-APTES/GCE}$  sensörü kullanılarak belirlendi. Tablo 2' deki sonuçlar dikkate alındığında  $\text{Nf/Au@SiO}_2\text{-APTES/GCE}$  sensörün gerçek örneklerdeki  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal tayini için umut verici bir kompozit olduğunu göstermektedir.

Genel olarak APTES ile fonksiyonel hale getirilmiş silika jel üzerine biriktirilmiş Au nanoparçacıklara dayalı yeni ve etkili bir nonenzimatik amperometrik  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensörü geliştirilmiştir. Nanokompozitin karakterizasyonu FTIR, XRD ve TEM kullanılarak yapıldı. Au nanoparçacıkları  $\text{SiO}_2\text{-APTES}$  üzerine homojen olarak dağıldığı görüldü. Çünkü desteğin geniş yüzey alanı ve desteğe bağlı amin grupları nanoparçacıkların homojen dağılmasını sağlamak ile birlikte daha küçük nanoparçacıkların yüzeye bağlanmasını sağlamaktadır. Au nanoparçacıkları, hesaplanan aktif yüzey alanları dikkate alındığında çalışma elektrodun aktif yüzey alanını arttırdığı sonucuna varıldı. Sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye son derece hızlı cevap verdiği görüldü. Sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi tespit sınırı  $4.25 \mu\text{M}$  olarak hesaplandı. Sensör  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin tayini için iki doğrusal tayin aralığı gösterdi. Birinci doğrusal tayin aralığı 14 ile 180  $\mu\text{M}$ , ikincisi 0.18 ile 7,15  $\mu\text{M}$  arasında olduğu belirlendi. Sensörümüz son derece yüksek bir duyarlılık göstermiş olup, birinci tayin aralığı için  $2514.6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  ve ikinci tayin aralığı için  $894.2 \mu\text{A}$



$\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  değerlerini vermiştir. Sensörün tekrarlanabilirliği, tekrar oluşturulabilirliği, seğiciliği ve depolama kararlılığı gibi performans faktörleri son derece iyi olup sonraki sensör çalışmalarında iyi bir kaynak olacağını düşünüyöruz.





## KAYNAKLAR

- Amanulla, B., Palanisamy, S., Chen, S.M., Velusamy, V., Chiu, T.W., Chen, T.W., Ramaraj, S.K., 2017. A non-enzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on iron nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science* **487**: 370-377.
- Baghayeri, M., Amiri, A., Razghandi, H., 2019. Employment of Pd nanoparticles at the structure of poly aminohippuric acid as a nanocomposite for hydrogen peroxide detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **832**: 142-151.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals Application*. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Bassett J., Denney R.C., Jeffery G.H., Mendham J., 1978. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 4th ed. John Wiley ve Sons Inc, London. 124-355.
- Berthod, A., 1991. Silica: backbone material of liquid chromatographic column packings. *Journal of Chromatography A*, **549**: 1-28.
- Biernat, J.F., Konieczka, P., Tarbet, B.J., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., 1994. Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species. *Separation and Purification Methods*, **77**: 348-355.
- Bond, A.M., 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker, Inc.: New York. 8-102.
- Buszewski, B., Gorna, A.B., Ligor, M. and Ligor, T., 1998. The Development and Evaluation of Chemically Modified Sorbents For Monitoring VOCs in Air and Water. *Environmental Technology*, 949-954.
- Cao, G., 2004. *Nanostructures & Nanomaterials*. Imperial College Press, ISBN 1-86094-4159, London. 329-412.
- Celebi, M., Yurderi, M., Bulut, A., Kaya, M., Zahmakiran, M., 2016. Palladium nanoparticles supported on amine-functionalized SiO<sub>2</sub> for the catalytic hexavalent chromium reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 53-64.
- Chai X.S., Hou Q.X., Luo Q., Zhu J.Y., 2004. Rapid Determination of Hydrogen peroxide in The Wood Pulp Bleaching Streams by a Dual- Wavelength Spectroscopic Method. *Analytica Chimica Acta*, **507**: 281-284.
- Chen, H., Yu, H., Zhou, Y., Wang, L., 2007. Fluorescent quenching method for determination of trace hydrogen peroxide in rain water. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **67**: 683-686.
- Chen, L., Xu, X., Cui, F., Qiu, Q., Chen, X., Xu, J., 2018. Au nanoparticles-ZnO composite nanotubes using natural silk fibroin fiber as template for electrochemical non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide. *Analytical Biochemistry*, **554**: 1-8.
- Chen, W., Cai, S., Ren, Q.Q., Wen, W., Zhao, Y.D., 2012. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. *Analys*, **137**: 49-58.
- Chen, X., Guo, B., Hu, P., Wang, Y., 2014. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on gold nanoparticles/carbon nanotube/self-doped polyaniline hollow spheres. *Electroanalysis*, **26**: 1513-1521.
- Çekirdek, P., 2005. *Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi* (doktora tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Devasagayam, T.P., Tilak, J.C., Bloor, K.K., Sane, K.S., Ghaskadbi, S.S., Lele, R.D., 2004. Free radicals and antioxidants in human health: current status and future prospects. *J Assoc Physicians India*, **52**: 794-804.
- Dhara, K., Ramachandran, T., Nair, B.G., Babu, T.G.S., 2016. Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of disposable nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **764**: 64-70.
- Dios, A.S., Diaz-Garcia, M.E., 2010. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects. *Analytica Chimica Acta*, **666**: 1-22.
- Diñçkaya, E., Çağın, M., Telefoncu, A., 1994. Enzymatic method for the spectrophotometric determination of aspartame. *Food Chemistry*, **50**: 95-97.
- Dykman, L.A., Bogatyrev, V.A., 2007. Gold nanoparticles: preparation, functionalisation and applications in biochemistry and immunochemistry. *Russian Chemical Reviews*, **76**: 181-194.
- El-Essi F.A., Abu Zuhri A.Z., Al-Khalil S.I., Abdel-Latif M.S., 1997. Spectrophotometric Determination of Enzymatically Generated Hydrogen peroxide Using Sol-Gel Immobilized Horseradish peroxidase. *Talanta*, **44**: 2051-2058.
- Faraji, A.H., Wipf, P., 2009. Nanoparticles in cellular drug delivery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **17**: 2950-2962.
- Fediaev, B.P., Florensova, K.M., Sidenko, V.V., Stepanova, Z., 1972. Virucidal effect of hydrogen peroxide aerosols during decontamination of the air in influenza foci. *Zh Mikrobiol Epidemiol Immunobiol*, **49**: 137-42.
- Frederick, K.R., Tung, J., Emerick, R.S., Masiarz, F.R., Chamberlain, S.H., Schopfer, L.M., Massey, V.I., 1990. Glucose oxidase from *Aspergillus niger*. Cloning, gene sequence, secretion from *Saccharomyces cerevisiae* and kinetic analysis of a yeast-derived enzyme. *Journal of Biological Chemistry*, **265**: 3793-3802.
- Fuchiwaki, Y., Kubo, I., 2010. Electrochemical sensor based on biomimetic recognition utilizing molecularly imprinted polymer receptor. *Biomimetics Learning from Nature*, DOI: 10.5772/8783.
- Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.C., Charlot, F., Gras, C., Caër, L.G., Guichard, J.L., Delcroix P., Mocellin, A., Tillement, O., 1999. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *Journal of Materials Chemistry*, **9**: 305-314
- Gleiter, H., 2003. Nanostructured materials: Basic concepts, microstructure and properties, *Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena*, Zikang Tang and Ping Sheng/CRC Press LLC, London, 36-40
- Guler, M., Turkoglu, V., Kivrak, A., Karahan, F., 2018a. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on Pd@CeO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanocomposites modified glassy carbon electrode. *Materials Science and Engineering C*, **90**: 454-460
- Guler, M., Dilmac, Yusuf., 2019. Palladium nanoparticles decorated (3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized reduced graphene oxide for electrochemical determination of glucose and hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **834**: 49-55.
- Guler, M., Turkoglu, V., Bulut, A., Zahmakiran, M., 2018b. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using Pd@Ag bimetallic nanoparticles decorated functionalized reduced graphene oxide. *Electrochim. Acta*, **263**: 118-126.

- Gübbük, İ.H., 2006. *Tek Moleküllü Tabakaların Fonksiyonelleştirilmesi ve Uygulamaları* (doktora tezi). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Hassan, M., Jiang, Y., Bo, X., Zhou, M., 2018. Sensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide at nitrogen-doped graphene supported-CoFe nanoparticles. *Talanta*, **188**: 339-348
- Hianik, T., ve ark., 2001. Amperometric detection of DNA hybridization on a gold surfacedepends on the orientation of oligonucleotide chains. *Bioelectrochemistry*, **53**: 199–204.
- Hsu, C.C., Lo, Y.R., Lin, Y.C., Shi, Y.C., Li, P.L., 2015. A Spectrometric Method for Hydrogen Peroxide Concentration Measurement with a Reusable and Cost-Efficient Sensor. *Sensors*, **15**: 25716-27729.
- Huang Y., Cai R., Mao L., Liu Z., Huang H., 1999. Spectrophotometric Determination of Hydrogen peroxide Using  $\beta$ -CD-Hemin as a Mimetic Enzyme of Peroxidase. *Analytical Sciences*, **15**: 889-894
- Hutchins, R.S., Bachas, L.G., 1995. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated imprinting/doping of polypyrrole. *Analytical Chemistry*, **67**: 1654-1660.
- Jakubec, P., Urbanová, V., Marková, Z., Zboril, R., 2015. Novel Fe@ Fe-O@ Ag nanocomposite for efficient non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, **153**: 62-65.
- Jal, P. K., Patel, S., Mishra, B.K., 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, **62**: 1005-1028.
- Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, **62**: 1005–1028.
- Jia, N., Huang, B., Chen, L., Tan, L., Yao, S., 2014. A simple non-enzymatic hydrogen peroxide sensor using gold nanoparticles-graphene-chitosan modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **195**: 165-170.
- Jones, C.W., Clark, J.H., 1999. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. ISBN: 0-85404-536-8.
- Kang, Q., Yang, L., Cai, Q., 2008. An electro-catalytic biosensor fabricated with Pt-Au nanoparticle-decorated titania nanotube array. *Bioelectrochem*, **74**: 62-65.
- Karunakaran, C., Abıramasundarı, G., Gomathısankar, P., Manikandan, G., Anandı, V., 2010. Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, **352**: 68-74
- Kaupp, G., 2009. Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bondbreaking. *CrystEngComm*, **11**: 388-403
- Kaya, İ., Aydın, A., 2011. Synthesis and characterization of chelate polymers containing etheric diphenyl ring in the backbone: thermal, optical, electrochemical, and morphological properties. *Polymers Advanced Technologies*, DOI:1002/pat.1601.
- Kissinger, P.T., Heineman, W.R., 1996. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed. Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc, New York. 141-163.
- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C.E., 1994. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Determination by the I<sup>3-</sup> Method and by KMnO<sub>4</sub> Titration. *Analytical Chemistr*, **66**: 2921-2925.

- Kok, G.L., Holler T.P., Lopez M.B., Nachtrieb H.A., Yuan M., 1978. Chemiluminescent Method for Determination of Hydrogen peroxide in the Ambient Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, **12**: 1972-1076
- Konopka, S.J., McDuffie, B., 1970. Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistr*, **42**: 1741-1746.
- Kursunlu, A.N., Guler, E., Dumrul, H., Kocyigit, Ö., Gubbuk, İ.H., 2009. Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II). *Applied Surface Science*, **255**: 8798–8803.
- Lawal, A.T., Adeloju, S.B., 2013. Polypyrrole based amperometric and potentiometric phosphate biosensors: A comparative study. *Biosensors and Bioelectronics*, **40**: 377–384.
- Lee, D.H., Lim, B.S., Lee, Y.K., Yang, H.C., 2006. Effects of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) on alkaline phosphatase activity and matrix mineralization of odontoblast and osteoblast cell lines. *Cell Biology and Toxicology*, **22**: 39-46.
- Li, D., Meng, L., Dang, S., Jiang, D., Shi, W., 2017. Hydrogen peroxide sensing using Cu<sub>2</sub>O nanocubes decorated by Ag-Au alloy nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **690**: 1-7.
- Li, X., Du, X., 2017. Molybdenum disulfide nanosheets supported Au-Pd bimetallic nanoparticles for non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**: 536-543.
- Li, Y., Zhang, P., Ouyang, Z., Zhang, M., Lin, Z., Li, J., Su, Z., Wei, G., 2016. Nanoscale Graphene Doped with Highly Dispersed Silver Nanoparticles: Quick Synthesis, Facile Fabrication of 3D Membrane-Modified Electrode, and Super Performance for Electrochemical Sensing. *Advanced Functional Materials*, **26**: 2122-2134.
- Li, Y., Zhang, W., Zhang, L., Li, J., Su, Z., Wei, G., 2017. Sequence-Designed Peptide Nanofibers Bridged Conjugation of Graphene Quantum Dots with Graphene Oxide for High Performance Electrochemical Hydrogen Peroxide Biosensor. *Advanced Materials Interfaces*, **4**: 1600895.
- Lin, D., Li, Y., Zhang, P., Zhang, W., Ding, J., Li, J., Wei, G., Su, Z., 2016. Fast preparation of MoS<sub>2</sub> nanoflowers decorated with platinum nanoparticles for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *RSC Advances*, **6**: 52739-52745.
- Lin, D., Su, Z., Wei, G., 2018. Three-dimensional porous reduced graphene oxide decorated with MoS<sub>2</sub> quantum dots for electrochemical determination of hydrogen peroxide. *Materials Today Chemistry*, **7**: 76-83.
- Liu, W., Hiekel, K., Hübner, R., Sunb, H., Ferancova, A., Sillanpää, M., 2018. Pt and Au bimetallic and monometallic nanostructured amperometric sensors for direct detection of hydrogen peroxide: Influences of bimetallic effect and silica support. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**: 1325-1334.
- Lu, J., Do, I., Drzal, L.T., Worden, R.M., Lee, I., 2008. Nanometal-decorated exfoliated graphite nanoplatelet based glucose biosensors with high sensitivity and fast response. *ACS Nano*, **2**: 1825-1832.
- Lugovskoy, S., Nisnevitch, M., Zimgrad, M., Wolf, D., 2008. Mechanochemical synthesis of salicylic acid-formaldehyde chelating copolymer, *Clean Techn. Environ Policy*, **10**: 279-285,

- Masoomi, M.Y., Morsali, A., 2012. Applications of metal–organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials, *Coordination Chemistry Reviews*, **256**: 2921-2943.
- McDonnell, G.E., 2007. *Antisepsis Disinfection and Sterilization: Types, Action and Resistance*. ASM Press, Washington D.C., ISBN: 9781555813925.
- Monk, P., 2002. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, England, 14s.
- Mottola, H.A., Steimetz, J.R., 1992. Kinetic determinations of reactants utilizing uncatalyzed reactions. *Analytica Chimica Acta*, **280**:279-28.
- Nia, P.M., Woi, P.M., Alias, Y., 2017. Facile one-step electrochemical deposition of copper nanoparticles and reduced graphene oxide as nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Applied Surface Science*, **413**: 56-65.
- Nindl, G., 2004. Hydrogen Peroxide – from Oxidative Stressor to Redox Regulator, *Cell Science*, **1(2)**:1-12.
- Odo J., Matsumoto K., Shinmoto E., Hatae Y., Shiozaki A., 2004. Spectrofluorometric Determination of Hydrogen peroxide Based on Oxidative Catalytic Reactions of p-Hydroxyphenyl Derivatives with Metal Complexes of Thiacalix[4]arenetetrasulfonate on a Modified Anion- Exchanger. *Analytical Sciences*, **20**:707-710.
- Ohara, Y., Peterson, T.E., Harrison, D.G., 1993. Hypercholesterolemia increases endothelial superoxide anion production. *Journal of Clinical Investigation*, **91**: 2546-2551.
- Othmers, K., 1963. *Concise Encyclopedia of Chemical technology*. Wiley-Interscience, 391-407, 820-821.
- Perez-Luna, V.H., Aslan, K., Betala, P., 2004. Colloidal Gold, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 24-79.
- Petri B.G., Watts, R.J., Teel, A.L., Huling, S.G., Brown, R.A., 2011. *Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide*. In situ chemical oxidation for groundwater remediation, New York, ISBN: 978-1-4419-7825-7, 33-88.
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., Bissonnette, C., 2007. *General Chemistry: Principles & Modern Applications*. 10th ed., Prentice Hall, Canada. ISBN-13: 978-136121497.
- Ratner, M., Ratner, D., 2003. Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea, Prentice Hall PTR. *United States of America*, **5**: 65
- Reth, M., 2002. Hydrogen peroxide as second messenger in lymphocyte activation. *Nature Immunology*, **3**: 1129-1134.
- Ribeiro, J.P.N., Segundo, M.A., Reis, S., Lima, J.L.F.C., 2009. Spectrophotometric FIA methods for determination of hydrogen peroxide: Application to evaluation of scavenging capacity. *Talanta*, **79**: 1169-1176.
- Rivero, P.J., Ibanez, E., Goicoechea, J., Urrutia, A., Matias, I.R., Arregui, F.J., 2017. A self-referenced optical colorimetric sensor based on silver and gold nanoparticles for quantitative determination of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **251**: 624-631.
- Sanderson W.R., 2000. Cleaner industrial processes using hydrogen peroxide. *Pure and Applied Chemistry*, **72**: 1289-1304.
- Scheauer, C., Wimmer, B., Bischof, H., Nguyen, L., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., Wabner, D., 1995. Oxidative Decomposition of Organic Water Pollutants with

- UV-Activated Hydrogen Peroxide Determination of Anionic Products by Ion Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **706**: 253-258.
- Scott, R.P.W., Odlyha, M., Simpson, C.F., 1993. The Hydroxyl Content of Silica Gel. *Journal of Thermal Analysis*, **40**: 1197-1212.
- Sharma, A.K., Pandey, S., Sharma, K.H., Nerthigan, Y., Shahnawaz, K.M., Hang, D.R., Wu, H.F., 2018. Two dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3-x</sub> nanoflakes as bare eye probe for hydrogen peroxide in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*, **1015**: 58-65.
- Shen, M., Du, Y.K., Rong, H.L., Li, J.R., Jiang, L., 2005. Preparation of hydrophobic gold nanoparticles with safe organic solvents by microwave irradiation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **257-258**: 439-443.
- Shu, X., Chen, Y., Yuan, H., Gao, S., Xiao, D., 2007. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on the room-temperature phosphorescence of Nano TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite. *Analytical Chemistr*, **79**: 3695-3702.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2014. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning, United States of America.
- Song M.J., Hwang S.W., Whang D., 2010. Non-enzymatic Electrochemical CuO Nanoflowers Sensor for Hydrogen Peroxide Detection. *Talanta*, **5**: 1648-1652
- Song, H., Zhang, X., Liu, Y., Su, Z., 2019. Developing Graphene-Based Nanohybrids for Electrochemical Sensing. *Chem Record*, **19**: 534-549.
- Sotiriou, G.A., Pratsinis, S.E., 2010. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. *Environmental Science & Technology*, **44**: 5649-5654.
- Stein, I., Ruschewitz, U., 2010. Mechanochemical synthesis of new coordination polymers with acetylenedicarboxylate as bridging ligand. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **636**: 400-404
- Steinberg, S.M., 2013. High-performance liquid chromatography method for determination of hydrogen peroxide in aqueous solution and application to simulated Martian soil and related materials. *Environmental Monitoring and Assessmen*, **185**: 3749-3757.
- Tanner P.A., Wong A.Y.S., 1998. Spectrophotometric Determinatin of Hydrogen peroxide in Rainwater. *Analytica Chimica Acta*, **370**: 279-287
- Terada, K., 1991. Preconcentration of trace elements by sorption. *Analytical Science*, **7**: 187-198.
- Torres, D.I., Miranda, M.V., Orto, V.C., 2017. One-pot preparation of SBP-PANI-PAA-ethylene glycol diglycidyl ether sensor for electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**: 1016-1025.
- Turner, A.P.F., 2000. Biochemistry: biosensors-senseand sensitivity. *Science*, **290**: 1315- 1317.
- Vural, T., Çelen, E., 2005. *Sıvı Dezenfektan Olarak Hidrojen Peroksit, Perasetik Asit ve Türevi Alet Dezenfektanlarının Kullanım İlkeleri, Kombinasyonlarının Kıyaslanması*, 4. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 20-24 Nisan 2005 Samsun, Ankara, Bilimsel Tıp, 200-206.
- Wang, H., Wang, L., Shi, Z., Guo, Y., Cao, X., Zhang, H., 2006. Application of self-assembled 'molecular wires' monolayers for electroanalysis of dopamine. *Electrochemistry Communications*, **8**: 1779-1783.
- Wang, X., Guo, X., Chen, J., Ge, C., Zhang, H., Liu, Y., Zhao, L., Zhang, Y., Wang, Z., Sun, L., 2017. Au nanoparticles decorated graphene/nickel foam nanocomposite



- for sensitive detection of hydrogen peroxide. *Journal of Materials Science & Technology*, **33**: 246-250.
- Wolffenstein, R., 1894. Concentration und Destillation von Wasserstoffsuperoxyd. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **27**: 3307–3312.
- Woo Y. A., Kim H.J., 2004. Rapid Determination of Hydrogen peroxide in Whitening Patches for Teeth Using Portable Near-Infrared Spectrometer. *Microchemical Journal*, **78**: 167-173.
- Yang, H., Wang, Z., Li, C., Xu, C., 2017. Nanoporous PdCu alloy as an excellent electrochemical sensor for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, **491**: 321-328.
- Yılmazgüç, B., 2008. *Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini* (yüksek lisans tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yola, M.L., 2009. *Ezetimib' in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Farmasötik Preparatlardan Analizi*. AÜ, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zhang, L., Chen, M., Jiang, Y., Chen, M., Ding, Y., Liu, Q., 2017. A facile preparation of montmorillonite-supported copper sulfide nanocomposites and their application in the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**: 28–35.
- Zhang, N., Gao, Y., Zhang, H., Feng, X., Cai, H., Liu, Y., 2010. Preparation and characterization of core-shell structure of SiO<sub>2</sub>@Cu antibacterial agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **81**: 537-543.
- Zhang, T., Li, C., Gu, Y., Yan, X., Zheng, B., Li, Y., Liu, H., Lu, N., Zhang, Z., Feng, G., 2017. Fabrication of novel metal-free “graphene alloy” for the highly efficient electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Talanta*, **165**: 143-151.
- Zhoua, Y., Yua, G., Chang, F., Hub, B., Zhong, C.J., 2012. Gold-platinum alloy nanowires as highly sensitive materials for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Analytica Chimica Acta*, **757**: 56-62.
- Zuman. P., Brezina, M., 1962. *Polarographic Analysis in Pharmacy Progress in Polarography*. Interscience Publishers, New York, 78.



## ÖZ GEÇMİŞ

Van ilinde 1990 yılında doğdu. İlk ve orta öğrenimini Van 2 Nisan İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini 2008 yılında Van Sağlık Meslek Lisesi'nde Sağlık Memurluğu bölümünde tamamladı. 2008 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Melek Yüksek Okulu, Tıbbi Laboratuvar bölümünde eğitime başlayıp 2010 yılında mezun oldu. Daha sonra aynı yıl Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji (İ.Ö.) bölümüne yerleşti ve 2014 yılında mezun oldu. 2016 güz döneminde Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya Ana Bilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisans yapmaya başladı.

Bunların yanı sıra 2009-2013 yılları arasında Van İpekyolu Devlet Hastanesi'nde, 2013-2018 yılları arasında Van Eğitim ve Araştırma Hastanesi'nde Hemşire olarak çalıştı. 2018 yılından itibaren de Van Eğitim ve Araştırma Hastanesi'nde Laboratuvar Teknikeri olarak çalışmakta olup evli ve bir çocuk babasıdır.